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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/10718
C11D 1/83, 3/20, 10/04	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juli 1991 (25.07.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00039

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Januar 1991 (12.01.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 01 595.5 20. Januar 1990 (20.01.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : GEKE, Jürgen [DE/DE]; Stoffeler Damm 108, D-4000 Düsseldorf (DE). ZETZSCHE, Friedbert [DE/DE]; Huve Straße 22, D-4000 Düsseldorf (DE).

(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ANTI-FROTH CLEANING AGENTS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: DEMULGIERENDE REINIGUNGSMITTEL UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

Anti-froth, powdered or liquid cleaning agents based on nonionic tensides, carboxylic acids, anionic tensides and possibly builder substances, characterized in that they contain a combination of the following constituents: (a) at least one alkyl ethoxylate of general formula (I): R^1-O-$(CH_2CH_2O)_n$-H where R^1 is a linear or branched alkyl residue with 6 to 9 carbon atoms and n is a number between 3 and 10, (b) at least one monocarboxylic acid or its water-soluble salts of general formula (II): R^2-COOH where R^2 is a linear or branched alkyl residue with 5 to 11 carbon atoms, (c) at least one anionic tenside, chosen from the group (c1) alkyl sulphates of general formula (III): R^3-O-SO_3Me, (c2) alkyl polyglycol ether sulphates of general formula (IV): R^4-O-$(CH_2CH_2O)_m$-SO_3Me, (c3) alkyl aryl sulphonates of general formula (V): R^5-SO_3-Me, where R^3 and R^4 independently stand for a linear or branched alkyl residue with 10 to 18 carbon atoms, m is a number between 1 and 6, R^5 is an alkyl benzene residue with 7 to 9 carbon atoms and Me is an alkali metal atom, where the sum of the contents of the cleaning agent in the above-mentioned constituents (a), (b) and (c) is equal to 1.5 to 15 wt.% and the weight ratio of a to b lies in the range 3:1 to 1:6 and the weight ratio of (a + b):c lies in the range 3:1 to 1:3, (d) 0 to 98.5 wt.% of at least one organic or inorganic builder substance, chosen from the group of the oligo- and polycarboxylic acids or their water-soluble salts and the alkali metal phosphates, silicates, borates, carbonates and hydroxides, (e) up to 100 wt.% of powdered or liquid adjuvants or adjusting agents.

(57) Zusammenfassung Offenbart werden demulgierende, pulverförmige oder flüssige Reinigungsmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden, Carbonsäuren, anionischen Tensiden und gegebenenfalls Builderstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination der folgenden Bestandteile enthalten: (a) mindestens ein Alkyl-ethoxylat der allgemeinen Formel (I): R^1-O-$(CH_2CH_2O)_n$-H, worin R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 9 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 3 bis 10 bedeuten, (b) mindestens eine Monocarbonsäure oder deren wasserlösliche Salze der allgemeinen Formel (II): R^2-COOH, worin R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 11 C-Atomen bedeutet, (c) mindestens ein anionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe der (c1) Alkylsulfate der allgemeinen Formel (III): R^3-O-SO_3Me, (c2) Alkyl-polyglykolether-sulfate der allgemeinen Formel (IV): R^4-O-$(CH_2CH_2O)_m$-SO_3Me, (c3) Alkylarylsulfonate der allgemeinen Formel (V): R^5-SO_3-Me, worin R^3 and R^4 unabhängig voneinander jeweils lineare oder verzweigte Alkylreste mit 10 bis 18 C-Atomen, m eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, R^5 Alkylbenzolreste mit 7 bis 9 C-Atomen und Me jeweils ein Alkalimetallatom bedeuten, wobei der Gehalt der Reinigungsmittel an den vorstehenden Komponenten a, b und c insgesamt 1,5 bis 15 Gew.-% beträgt und das Gewichtsverhältnis von a zu b im Bereich von 3:1 bis 1:6 und das Gewichtsverhältnis von (a+b):c im Bereich von 3:1 bis 1:3 liegt, (d) 0 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Builderstoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Oligo- und Polycarbonsäuren oder deren wasserlöslichen Salzen sowie der Alkalimetallphosphate, -silikate, -borate, -carbonate und -hydroxide, (e) bis 100 Gew.-% an pulverförmigen oder flüssigen Hilfsstoffen oder Stellmitteln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Demulgierende, pulverförmige oder flüssige Reinigungsmittel und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft demulgierende, pulverförmige oder flüssige Reinigungsmittel, mit denen lackierte und nicht lackierte Oberflächen von Fahrzeugen, Motoren, Fußböden in Werkstätten oder anderen Arbeitsflächen gereinigt und entfettet werden können, wobei die hierbei entfernten Verunreinigungen demulgiert werden. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Reinigungsmittel.

Das US-Patent 3,663,445 beschreibt flüssige lagerstabile Konzentrate sowie reinigende und entfettende Zubereitungen, insbesondere für metallische Oberflächen, welche aus besagten Konzentraten durch Verdünnen mit Wasser erhalten werden, welche aus 6 bis 45 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, beispielsweise eines Fettalkoholethoxylats, 4 bis 33 Gew.-% eines Ethanolaminsalzes einer Fettsäure, 2 bis 90 Gew.-% eines Ethanolamins und 0 bis 50 Gew.-% Wasser bestehen.

Die österreichische Patentschrift 308,936 betrifft flüssige lagerbeständige Konzentrate und aus diesen durch Verdünnen mit Wasser herstellbare Reinigungs- und Entfettungsmittel, die aus mindestens 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, beispielsweise eines Fettalkoholethoxylats, mindestens 3 Gew.-% einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Molekül, mindestens 4,5 Gew.-% eines oder mehrerer Alkanolamine sowie üblichen Zusatzstoffen, wie Komplexierungsmitteln, und Wasser bestehen.

Die britische Patentschrift 1,321,513 betrifft ein Reinigungsverfahren für metallische Oberflächen mit zwei zeitlich nacheinander anzuwendenden Reinigungsbädern, dem Vorreinigungsbad und dem Entfettungsbad. Das Vorreinigungsbad besteht aus wenigstens 5 Gew.-% eines 3 bis 5 Mol Ethylenoxid enthaltenden nichtionischen Tensids, mindestens 3 Gew.-% einer Fettsäure und/oder einer Alkylpolyethylenoxidcarbonsäure, mindestens 1,5 Gew.-% eines Alkanolamins und/oder Oxazins und als Rest Wasser. Das Entfettungsbad besteht aus einer anorganischen oder organischen alkalischen Substanz, beispielsweise Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumorthophosphat, Kaliumpyrophosphat, Kaliumborat, Alkanolamin, vorzugsweise Mono-, Di- oder Triethanolamin, Morpholin, und einem Komplexierungsmittel, einem wenig schäumenden Tensid, beispielsweise einem Kondensationsprodukt von Fettsäuren mit 3 bis 5 Mol Ethylenoxid, sowie sonstigen Zusatzstoffen und als Rest Wasser.

Die österreichische Patentschrift 299,421 betrifft eine wäßrige flüssige Zusammensetzung für das mechanische Geschirrspülen, welche 2 bis 6 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, 15 bis 25 Gew.-% eines organischen Sequestriermittels, 7 bis 15 Gew.-% einer hydrotropen Substanz, 3 bis 15 Gew.-% eines Ethanolamins und 0,1 bis 0,6 % eines Korrosionsinhibitors enthält.

Die DE-OS 25 05 252 betrifft ein Verfahren zum industriellen Reinigen und Entfetten von Gegenständen, insbesondere von Metallen, durch Behandeln der Gegenstände mit einer lösungsmittelfreien, wäßrigen Lösung, welche ein organisches Sequestriermittel und eine hydrotrope Substanz enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wäßrige Lösung verwendet wird, welche 0,1 bis 20 Gew.-% eines organischen, hydrotropen Elektrolyten in Form von Benzolsulfonaten, niederen Alkylbenzolsulfonaten, Di-(niedrig-Alkyl)-benzolsulfonaten oder Mischungen hiervon und von 0,1 bis 25 Gew.-% eines organischen

Sequestriermittels in Form von Aminopolycarbonsäuren oder Aminopolyphosphonsäuren beziehungsweise deren Salzen oder Mischungen hiervon enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des Elektrolyten zum Sequestriermittel von 2 : 1 bis 1 : 3 und der pH-Wert der Lösung von 9 bis 13 betragen.

Das US-Patent 4,321,166 betrifft flüssige Reiniger, die 20 bis 70 Gew.-% eines Tensids, beispielsweise eines Fettalkoholethoxylats, 0,85 bis 2 Gew.-% eines Korrosionsinhibitorsystems, welches im wesentlichen aus einer Mischung einer oligomeren olefinischen Fettsäure und einem aromatischen Triazol besteht, sowie 1 bis 75 Gew.-% Wasser, enthalten.

Die DE-OS 35 30 623 betrifft demulgierende Reinigungsmittel mit Flächenfeuchthalteeffekt, enthaltend Builder/Komplexbildner in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, ein oder mehrere Alkanolamin(e) in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, ein oder mehrere nichtionische(s) Tensid(e) in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% sowie als Rest Wasser. Diese Reinigungsmittel und entsprechende Reinigungsmittelzubereitungen eignen sich zur Reinigung und Entfettung lackierter und unlackierter Fahrzeugoberflächen, Motoren, Fußböden und Wände von Werkstätten etc. bereits bei Raumtemperatur unter Demulgierung der entfernten öligen bzw. fetthaltigen Verunreinigungen.

Die demulgierende Wirkung dieser aus dem Stand der Technik bekannten Reinigungsmittel ist jedoch im Hinblick auf die heutigen Anforderungen nicht zufriedenstellend. Dies bedeutet, daß die hiermit erzielte Demulgierung der entfernten, ölhaltigen Verunreinigungen beziehungsweise die daraus resultierende, anschließende Ölabscheidung nicht ausreicht, um die Restölwerte im Abwasser auf die heutzutage geforderten, niedrigen Werte abzusenken.

Demgegenüber ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche demulgierenden Reinigungsmittel für die Reinigung von mit Öl verunreinigten harten Oberflächen bereitzustellen, die eine bessere demulgierende Wirksamkeit und ferner eine bessere Reinigungswirkung als die bekannten Reinigungsmittel des Standes der Technik aufweisen. Darüber hinaus sollte die Demulgierwirkung der Reinigungsmittel eine verbesserte Ölabscheidung und somit geringere Restölwerte im Abwasser bedingen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine spezielle Kombination von Alkyl-ethoxylaten, Monocarbonsäuren und anionischen Tensiden, die gegebenenfalls noch Buildersubstanzen enthält, die gestellten Anforderungen erfüllt.

Die Erfindung betrifft somit demulgierende, pulverförmige oder flüssige Reinigungsmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden, Carbonsäuren, anionischen Tensiden und gegebenenfalls Buildersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination der folgenden Bestandteile enthalten:

a) mindestens ein Alkyl-ethoxylat der allgemeinen Formel (I):

$$R^1\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}H \qquad (I)$$

worin R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 9 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 3 bis 10 bedeuten,

b) mindestens eine Monocarbonsäure oder deren wasserlösliche Salze der allgemeinen Formel (II):

$$R^2\text{-}COOH \qquad (II)$$

worin R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 11 C-Atomen bedeutet,

c) mindestens ein anionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe der

c1) Alkylsulfate der allgemeinen Formel (III):

$$R^3\text{-}O\text{-}SO_3Me \qquad (III)$$

c2) Alkyl-polyglykolether-sulfate der allgemeinen Formel (IV):

$$R^4\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_m\text{-}SO_3Me \qquad (IV)$$

c3) Alkylarylsulfonate der allgemeinen Formel (V):

$$R^5\text{-}SO_3\text{-}Me \qquad (V)$$

worin R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils lineare oder verzweigte Alkylreste mit 10 bis 18 C-Atomen, m eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, R^5 Alkylbenzolreste mit 7 bis 9 C-Atomen und Me jeweils ein Alkalimetallatom bedeuten,

wobei der Gehalt der Reinigungsmittel an den vorstehenden Komponenten a, b und c insgesamt 1,5 bis 15 Gew.-% beträgt und das Gewichtsverhältnis von a zu b im Bereich von 3:1 bis 1:6 und das Gewichtsverhältnis von (a+b):c im Bereich von 3:1 bis 1:3 liegt,

d) 0 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Builderstoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Oligo- und Polycarbonsäuren oder deren wasserlöslichen Salzen sowie der Alkalimetall-phosphate, -silikate, -borate, -carbonate und -hydroxide,

e) bis 100 Gew.-% an pulverförmigen oder flüssigen Hilfsstoffen oder Stellmitteln.

Die erfindungsgemäßen demulgierenden Reinigungsmittel besitzen ein hervorragendes Reinigungspotential. Aufgrund der guten demulgierenden Wirksamkeit dieser Reinigungsmittel scheiden sich die entfernten ölhaltigen Kontaminationen bei Verdünnung der wäßrigen Anwendungslösung von selbst ab. Auf diese Art und Weise von den Substratoberflächen abgewaschene Fette und Öle lassen sich so leicht und problemlos aus wäßrigen Medien entfernen, beispielsweise über simple Ölabscheider. Auf diese Art und Weise resultieren stets Vorfluter-geeignete Abwässer.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die demulgierenden Reinigungsmittel

2,5 bis 12,5 Gew.-% einer Kombination der vorstehend definierten Komponenten a), b) und c),
5 bis 97,5 Gew.-% eines Builderstoffes und
bis 100 Gew.-% Hilfsstoffe und/oder Stellmittel.

In der vorstehend genannten allgemeinen Formel (I) der Komponente (a) (Alkyl-ethoxylate) steht R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 9 C-Atomen. Als Substituent R^1 kommen somit die folgenden Reste in Frage:

n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl und n-Nonyl sowie die verzweigtkettigen Isomere der genannten Alkylreste. Die Anzahl der Ethoxyreste im Molekül - n - liegt im Bereich von 3 bis 10. Im Sinne der Erfindung werden insbesondere als Komponente (a) entsprechende Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole verwendet. Derartige Fettalkoholethoxylate können sowohl einzeln oder in Kombination Verwendung finden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man als Komponente (a) ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 6 Mol Ethylenoxid an n-Octanol, insbesondere das Anlagerungsprodukt von 4 Mol Ethylenoxid an n-Octanol.

In der vorstehend genannten allgemeinen Formel (II) der Komponente (b) steht R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 11 C-Atomen. Als Monocarbonsäuren im Sinne dieser allgemeinen Formel kommen somit die folgenden linearen Fettsäuren in Frage: Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Capyrylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure und Dodecansäure (Laurinsäure). Als Komponente (b) kommen ferner die entsprechenden verzweigtkettigen Monocarbonsäuren in Frage. Auch diese Monocarbonsäuren der Komponente (b) können sowohl alleine als auch in Kombination Verwendung finden. Als wasserlösliche Salze derartiger Monocarbonsäuren kommen insbesondere die Alkalimetallsalze, vorzugsweise deren Natriumsalze, in Frage.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Komponente (b) verzweigtkettige Monocarbonsäuren mit insgesamt 8 bis 9 C-Atomen, vorzugsweise die 2-Ethylhexansäure, eingesetzt.

Als Komponente (c) wird in den erfindungsgemäßen demulgierenden Reinigungsmitteln mindestens ein anionisches Tensid eingesetzt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylsulfate der allgemeinen Formel (III), der Alkylpolyglykolethersulfate der allgemeinen Formel (IV) sowie der Alkylarylsulfonate der allgemeinen Formel (V). In der vorstehend definierten allgemeinen Formel (III) und (IV) bedeuten die Substituenten R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils lineare oder verzweigte Alkylreste mit 10 bis 18 C-Atomen. Somit kommen als Substituenten R^3 und R^4 die folgenden Reste in Frage: n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl und n-Octadecyl sowie die verzweigtkettigen Isomere der genannten Alkylreste. Die Anzahl der Ethylenoxideinheiten - m - in den Alkylpolyglykolethersulfaten der allgemeinen Formel (IV) liegt im Bereich von 1 bis 6. Der Rest R^5 in den Alkylarylsulfonaten der allgemeinen Formel (V) steht für Alkylbenzolreste mit 7 bis 9 C-Atomen, ausgewählt aus der Gruppe Toluol, Xylol, Mesithylen und Cumol. In den allgemeinen Formeln (III), (IV) und (V) bedeutet Me jeweils ein Alkalimetallatom, vorzugsweise Natrium.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an den vorstehend definierten Komponenten (a), (b) und (c) beträgt insgesamt 1,5 bis 15 Gew.-%. Ferner ist es im Sinne der Erfindung von Bedeutung, daß das Gewichtsverhältnis der Komponente (a) zu der Komponente (b) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 6 liegt und ferner das Gewichtsverhältnis der Summe der Komponenten (a) und (b) zu der Komponenten (c) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als Komponente (c) ein C_{12-14}-Fettalkohol-sulfat-Natriumsalz und/oder ein C_{12-14}-Fettalkoholethersulfat-

Natriumsalz mit 3 bis 5 Mol Ethylenoxid und/oder das Cumolsulfonat-Natriumsalz ein.

Zur Unterstützung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen demulgierenden Reinigungsmittel können diese gegebenenfalls mindestens einen organischen oder anorganischen Builderstoff enthalten. Als solche kommen beispielsweise Oligo- oder Polycarbonsäuren sowie deren wasserlösliche Salze in Frage, beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder n-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamintriessigsäure, vorzugsweise in Form ihrer Alkalimetallsalze, insbesondere der Natriumsalze. Weitere geeignete Buildersubstanzen im Sinne der Erfindung sind Alkalimetall-Phosphate, -Polyphosphate, -Silikate, -Borate, -Carbonate und/oder -Hydroxide, vorzugsweise gleichfalls in Form der entsprechenden Natriumsalze.

Im Sinne der Erfindung werden als Builderstoffe vorzugsweise die Natriumsalze der Ethylendiamintetraessigsäure und/oder der Nitrilotriessigsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen demulgierenden Reinigungsmittel enthalten ferner pulverförmige oder flüssige Hilfsstoffe und/oder Stellmittel, welche die Anteile der in den Reinigungsmitteln enthaltenen Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) auf 100 Gew.-% ergänzen. Sie dienen insbesondere zur Konfektionierung von entweder pulverförmigen oder aber flüssigen Formulierungen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel. Sind flüssige Formulierungen erwünscht, so wird insbesondere Wasser als Stellmittel verwendet. Geeignete pulverförmige Stellmittel, die dann zu pulverförmigen Formulierungen führen, sind Alkalimetall-Sulfate oder -Carbonate,

insbesondere in Form der Natriumsalze, oder Harnstoff. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als Hilfsstoffe auch geringe Mengen von Ölsäure oder deren Natriumsalz sowie von Diethanolamin und/oder Triethanolamin enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel erfolgt durch Vermischen der vorstehend genannten Komponenten in den jeweiligen Mengen nach an sich bekannten Methoden. Die Lagerung bzw. der Versand der Reinigungsmittel erfolgt in der Regel in Form eines die Kombination der angegebenen Komponenten enthaltenen wäßrigen oder pulverförmigen Konzentrate, auf welche sich auch die angegebenen Mengen (in Gew.-%) beziehen. Zur Reinigung und Entfettung von lackierten und unlackierten Oberflächen von Fahrzeugen, Motoren, Fußböden und Wänden etc. werden die erfindungsgemäßen demulgierenden Reinigungsmittel - je nach Applikationsart und Verschmutzungsgrad der zu reinigenden Flächen - in beliebiger Verdünnung mit Wasser eingesetzt. Im Sinne der Erfindung ist es hierbei bevorzugt, daß man die Reinigungsmittel in mit Wasser verdünnten Anwendungslösungen zum Reinigen und Entfetten von harten Oberflächen verwendet, wobei die Konzentration der Komponenten (a), (b) und (c) in diesen Anwendungslösungen insgesamt 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,025 bis 1 Gew.-%, beträgt.

Der pH-Wert dieser wäßrigen Anwendungslösungen liegt im Bereich von 7,5 bis 13, insbesondere im Bereich von 9,5 bis 11,5.

Die Erfindung wird im Folgenden durch Ausführungsbeispiele weiter erläutert (die Abkürzung EO steht für Ethylenoxid):

Beispiel 1

Ein flüssiges Reinigungsmittel wird durch Mischen von

1,8 Gew.-% eines Kondensationsproduktes von n-Octanol an 4 Mol EO,
1,8 Gew.-% 2-Ethylhexansäure,
0,3 Gew.-% C_{12}-C_{14}-Fettalkoholethersulfat mit 3 Mol EO-Natriumsalz,
2,6 Gew.-% Natriumcumolsulfonat,
28,0 Gew.-% Ethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz,
0,8 Gew.-% Triethanolamin,
0,4 Gew.-% Ölsäure
64,3 Gew.-% Wasser

hergestellt.

Beispiel 2

Ein pulverförmiges Reinigungsmittel wird durch Mischen von

3,0 Gew.-% eines Kondensationsproduktes von n-Octanol an 4 Mol EO
2,0 Gew.-% 2-Ethylhexansäure,
1,0 Gew.-% C_{12}-C_{14}-Fettalkoholsulfat-Natriumsalz,
3,0 Gew.-% Natriumcumolsulfonat,
36,8 Gew.-% Nitrilotriessigsäure-Natriumsalz
1,0 Gew.-% Ölsäure,
38,6 Gew.-% Natriumcarbonat
14,6 Gew.-% Harnstoff

hergestellt.

Vergleichsbeispiel (Handelsprodukt gemäß DE-OS 35 30 623)

Ein Vergleichsreiniger wurde durch Mischen von

5,0 Gew.-% eines Kondensationsproduktes von n-Octanol an 4 Mol EO,

1,6 Gew.-% Natriumcumolsulfonat,

2,4 Gew.-% Ethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz

42,0 Gew.-% einer Mischung von Diethanolamin und Triethanolamin im Verhältnis 2 : 1, und

49,0 Gew.-% Wasser

hergestellt.

Anwendungsbeispiel 1: Ölwerte im Abwasser

Mit den vorstehenden Reinigungsmitteln gemäß Beispielen 1 und 2 sowie dem Vergleichsbeispiel wurden gemäß der Technischen Liefervorschrift der Deutschen Bundesbahn TL 918 81, Blatt 6, ölhaltige Abwässer hergestellt. Die Konzentration der Reinigungsmittel in den wäßrigen Lösungen betrug 1,2 Gew.-%; die Ölbelastung - erzeugt mit Squalan als Mineralöl - 1000 ppm. Nach Abtrennung der Ölphase von der wäßrigen Phase wurden die Restölwerte in der letzteren gemäß der zitierten Technischen Liefervorschrift bestimmt. Hierbei resultierten die folgenden Restölwerte im Abwasser:

Beispiel 1:	12 ppm
Beispiel 2:	31 ppm
Vergleichsbeispiel:	78 ppm

Die Abtrennzeit beziehungsweise Ruhezeit zur Phasenseparation betrug bei den Beispielen 1 und 2 nur 5 Minuten, im Vergleich zu einer Zeit von 30 Minuten, die beim Vergleichsreiniger erforderlich war.

Anwendungsbeispiel 2: Reinigungswirkung

Prüfung der Reinigungswirkung und relativen Reinigungswirkung WR_{rel} (wiederum im Vergleich zu dem Reiniger gemäß der DE-OS 35 30 623).

Eine lackierte, stark verschmutzte Innenseite einer PKW-Motorhaube wurde senkrecht aufgestellt. Aus den Reinigungsmitteln gemäß Beispielen 1, 2 und dem Vergleichsbeispiel wurden jeweils durch Verdünnen mit Wasser (16 °d) 2,5 Gew.-%ige Reinigungsmittellösungen als Prüflösungen hergestellt.

In diese Prüflösungen wurden jeweils Viskoseschwämme mit den Abmessungen 90 x 50 x 40 mm gegeben, satt getränkt und jeweils einzeln zum Auslaufen der überschüssigen Lösung 3 min hochkant aufgestellt.

Diese so präparierten Schwämme wurden einer neben dem anderen in einem Winkel von 45 ° mit der Kante je einmal pro Sekunde mit geringem Druck über die verschmutzte Fläche gewischt, bis die Fläche sauber war. Das Tränken, Hochkantaufstellen und Wischen wurde zehnmal vorgenommen und die erhaltenen Werte gemittelt.

Die Ermittlung der Reinigungswirkung und der relativen Reinigungswirkung RW_{rel} erfolgte in der Weise, daß die Zahl der Wischungen mit dem Vergleichsreiniger durch die Zahl der Wischungen mit dem zu prüfenden erfindungsgemäßen Reiniger geteilt wurde. Der Quotient ergab die relative Reinigungswirkung RW_{rel}, bezogen auf den Vergleichsreiniger. Es ergaben sich für die Reinigungsmittelzusammensetzungen folgende Werte:

Reinigungsmittelzusammensetzung gemäß Beispiel 1:	2,4
Reinigungsmittelzusammensetzung gemäß Beispiel 2:	2,6
Reinigungsmittelzusammensetzung gemäß Vergleichsbeispiel (Standard):	1,0

Patentansprüche

1. Demulgierende, pulverförmige oder flüssige Reinigungsmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden, Carbonsäuren, anionischen Tensiden und gegebenenfalls Buildersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination der folgenden Bestandteile enthalten:

a) mindestens ein Alkyl-ethoxylat der allgemeinen Formel (I):

$$R^1\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}H \qquad (I)$$

worin R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 9 C-Atomen und n eine Zahl im Bereich von 3 bis 10 bedeuten,

b) mindestens eine Monocarbonsäure oder deren wasserlösliche Salze der allgemeinen Formel (II):

$$R^2\text{-}COOH \qquad (II)$$

worin R^2 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 11 C-Atomen bedeutet,

c) mindestens ein anionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe der

c1) Alkylsulfate der allgemeinen Formel (III):

$$R^3\text{-}O\text{-}SO_3Me \qquad (III)$$

c2) Alkyl-polyglykolether-sulfate der allgemeinen Formel (IV):

$$R^4\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_m\text{-}SO_3Me \qquad (IV)$$

c3) Alkylarylsulfonate der allgemeinen Formel (V):

$$R^5\text{-}SO_3\text{-}Me \qquad (V)$$

worin R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils lineare oder verzweigte Alkylreste mit 10 bis 18 C-Atomen, m eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, R^5 Alkylbenzolreste mit 7 bis 9 C-Atomen und Me jeweils ein Alkalimetallatom bedeuten,

wobei der Gehalt der Reinigungsmittel an den vorstehenden Komponenten a, b und c insgesamt 1,5 bis 15 Gew.-% beträgt und das Gewichtsverhältnis von a zu b im Bereich von 3:1 bis 1:6 und das Gewichtsverhältnis von (a+b):c im Bereich von 3:1 bis 1:3 liegt,

d) 0 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Builderstoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Oligo- und Polycarbonsäuren oder deren wasserlöslichen Salzen sowie der Alkalimetall-phosphate, -silikate, -borate, -carbonate und -hydroxide,

e) bis 100 Gew.-% an pulverförmigen oder flüssigen Hilfsstoffen oder Stellmitteln.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

2,5 bis 12,5 Gew.-% einer Kombination der Komponenten a), b) und c),

5 bis 97,5 Gew.-% eines Builderstoffes und
bis 100 Gew.-% Hilfsstoffe oder Stellmittel

enthalten.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 6 Mol Ethylenoxid an n-Octanol, vorzugsweise das Anlagerungsprodukt von 4 Mol Ethylenoxid an n-Octanol, enthalten.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) eine verzweigtkettige Monocarbonsäure mit 8 bis 9 C-Atomen, vorzugsweise 2-Ethylhexansäure, enthalten.

5. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) ein C_{12-14}-Fettalkoholsulfat-Natriumsalz und/oder ein C_{12-14}-Fettalkoholethersulfat-Natriumsalz mit 3 bis 5 Mol Ethylenoxid und/oder Cumolsulfonat-Natriumsalz enthalten.

6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Builderstoff das Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure und/oder der Nitrilotriessigsäure enthalten.

7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe und/oder Stellmittel Ölsäure, Natriumcarbonat, Harnstoff und/oder Wasser enthalten.

8. Verwendung der Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Reinigen und Entfetten von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Komponenten (a), (b) und (c) in den mit Wasser verdünnten Anwendungslösungen insgesamt 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,025 bis 1 Gew.-%, beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/00039

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.[5] : C11D 1/83, C11D 3/20, C11D 10/04

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl.[5]	C11D

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category [10]	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	EP, A, 0292910 (COLGATE-PALMOLIVE) 30 November 1988, see page 3, line 10 - page 4, line 40; claims 1,2	1,2,5-7
Y		1,8

Y	EP, A, 0213554 (HENKEL) 11 March 1987, see column 3, lines 15-47; column 4,lines 13-38, column 4, line 47 - column 5, line 25; example 1; claims 6-10 cited in the application	1,8

Y	EP, A, 0335471 (COLGATE-PALMOLIVE) 4 October 1989, see page 4, line 36 - page 7, line 20	1-8

[illegible]	[illegible]	

* Special categories of cited documents: [14]

"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

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

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
21 May 1991 (21.05.91)	28 June 1991 (28.06.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y	FR, A, 1537265 (BASF) 1968, see page 2, left-hand column, lines 3-13; page 2, right-hand column, lines 3-16; examples	1-8

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9100039 SA 43413

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 25/06/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0292910	30-11-88	AU-B- 609482	02-05-91
		AU-A- 1666788	01-12-88
EP-A- 0213554	11-03-87	DE-A- 3530623	12-03-87
		AU-B- 581779	02-03-89
		AU-A- 6188786	05-03-87
		JP-A- 62053400	09-03-87
		US-A- 4784798	15-11-88
EP-A- 0335471	04-10-89	US-A- 4869842	26-09-89
		AU-A- 3230889	05-10-89
FR-A- 1537265		CH-A- 489598	30-04-70
		DE-A,B,C 1617044	18-03-71

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00039

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

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

Int.Cl.[5] C 11 D 1/83, C 11 D 3/20, C 11 D 10/04

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.[5]	C 11 D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	EP, A, 0292910 (COLGATE-PALMOLIVE) 30. November 1988 siehe Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 40; Ansprüche 1,2	1,2,5-7
Y	---	1,8
Y	EP, A, 0213554 (HENKEL) 11. März 1987 siehe Spalte 3, Zeilen 15-47; Spalte 4, Zeilen 13-38; Spalte 4, Zeile 47 - Spalte 5, Zeile 25; Beispiel 1; Ansprüche 6-10 in der Anmeldung erwähnt	1,8

Y	EP, A, 0335471 (GOLGATE-PALMOLIVE) 4. Oktober 1989 siehe Seite 4, Zeile 36 - Seite 7, Zeile 20	1-8
	--- ./.	

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Mai 1991	28 JUN 1991
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt	MISS T. TAZELAAR

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR, A, 1537265 (BASF) 1968 siehe Seite 2, linke Spalte, Zeilen 3-13; Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 3-16; Beispiele ----------	1-8

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100039
SA 43413

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 25/06/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0292910	30-11-88	AU-B-	609482	02-05-91
		AU-A-	1666788	01-12-88
EP-A- 0213554	11-03-87	DE-A-	3530623	12-03-87
		AU-B-	581779	02-03-89
		AU-A-	6188786	05-03-87
		JP-A-	62053400	09-03-87
		US-A-	4784798	15-11-88
EP-A- 0335471	04-10-89	US-A-	4869842	26-09-89
		AU-A-	3230889	05-10-89
FR-A- 1537265		CH-A-	489598	30-04-70
		DE-A,B,C	1617044	18-03-71

EPO FORM P0473