



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 575 355 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.09.95** Int. Cl.⁶: **C11D 1/83**

Anmeldenummer: **92904748.8**

Anmeldetag: **21.02.92**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/00373

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 92/16607 (01.10.92 92/25)

DEMULGIERENDES REINIGUNGSMITTEL.

Priorität: **12.03.91 DE 4107835**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.93 Patentblatt 93/52

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.09.95 Patentblatt 95/37

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

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 213 554
EP-A- 0 365 170
DE-A- 3 943 070
FR-A- 2 163 577
GB-A- 2 134 132

Patentinhaber: **Alfred Kärcher GmbH & Co.**
Alfred-Kärcher-Strasse 28-40
D-71364 Winnenden (DE)

Erfinder: **HÖLLE, Reinhold**
Kohlmeisenweg 8
D-72458 Albstadt 1 (DE)

Vertreter: **Hoeger, Stellrecht & Partner**
Umlandstrasse 14 c
D-70182 Stuttgart (DE)

EP 0 575 355 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 ein demulgierendes Reinigungsmittel, welches sich insbesondere zur Entfernung von Öl- und Fettverschmutzungen eignet.

5 Als Einsatzbereich solcher demulgierenden Reinigungsmittel ist insbesondere der Bereich der Fahrzeugwaschanlagen, wie z.B. Autowaschanlagen oder Zugreinigungsanlagen vorgesehen, bei denen häufig Hochdruckreinigungsgeräte zum Einsatz kommen.

Die bisher verwendeten Reinigungsmittel, die zur Reinigung von lackierten und nicht lackierten Oberflächen von Fahrzeugen, Motoren, Fußböden, Fassaden, Flugzeugen usw. Verwendung finden, entfernen die 10 Öl- und fetthaltigen Verschmutzungen durch Emulgieren von der Oberfläche und überführen die Öl- und Fettanteile sowie die darin enthaltenen Schmutzstoffpartikel in das Transportmedium Wasser.

Schergewicht wird bei diesen Reinigungsmitteln lediglich auf die vollständige Entfernung des Schmutzes gelegt. Durch die stabile Emulgierung der Öl- und Fettanteile, aber auch der zumindest teilweise stattfindenden Dispersion der Feststoffpartikel ist eine Trennung dieser Verschmutzungen aus dem Abwasser in der Reinigungsanlage nicht oder nur mit sehr großem Aufwand möglich. 15

Aus der FR-A 21 63 577 ist eine Vielzahl nichtionischer Agenzien, teilweise kombiniert mit anionischen Tensiden als waschaktive Mischungen zur Verwendung in Autowaschanlagen, bekannt. Jedoch offenbart diese Druckschrift keine demulgierenden Tensidmischungen. Eine weitere Tensidmischung für Autowaschanlagen ist aus der GB-A 2 134 132 bekannt, welche neben den Tensiden einen Anteil eines organischen 20 Lösungsmittels enthält. Diese Tensidmischungen weisen jedoch keinen demulgierenden Effekt auf.

Aus der EP-A 213 554 ist außerdem ein demulgierendes Reinigungsmittel mit Flächenfeuchthalteeffekt bekannt, dessen nichtionische und anionische Tenside enthaltende Zusammensetzung sich insbesondere für die Aufnahme von Fetten und Ölen und für die Reinigung senkrechter Flächen eignet, wobei durch die spezielle Formulierung des Reinigungsmittels ein sogenannter Flächenfeuchthalteeffekt erzielt wird.

25 Dieses Reinigungsmittel scheidet zwar nach einer gewissen Standzeit die Öl- und Fettanteile der Verunreinigungen durch den Demulgierereffekt ab, so daß sich diese Anteile aus der Schmutzwasserphase abtrennen lassen. Der Reinigungseffekt dieser Reinigungsmittel ist jedoch insgesamt unbefriedigend, vor allem im Hinblick auf die Entfernung von mineralischen Verschmutzungen, wie z.B. Stäuben oder Pollen. Aufgabe der Erfindung ist es, ein demulgierendes Reinigungsmittel vorzuschlagen, das in einem weiten 30 Temperaturbereich sowohl Öl und Fette als auch mineralische Verschmutzungen von den zu reinigenden Gegenständen in befriedigender Form ablöst und welches außerdem insbesondere die in der Reinigungsphase emulgierten Kohlenwasserstoffe jeglicher Art beim Ruhen des Abwassers sofort als getrennte Phase abscheidet.

Das Reinigungsmittel der vorliegenden Erfindung sollte sich ferner insbesondere für den Einsatz in 35 Hochdruckreinigungsgeräten und Bürstenwaschanlagen eignen.

Die Abscheidewirkung im Abwasser soll insbesondere auch den neuen Anforderungen an die in das öffentliche Kanalnetz einzuleitenden Abwässern genügen, wie dies beispielsweise im Anhang 49 der Allgemeinen Rahmenverwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwässern in Gewässer vom 19. Dezember 1989 festgelegt ist.

40 Die vorstehende Aufgabe wird bei dem eingangs beschriebenen Reinigungsmittel erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Reinigungsmittel

- ein oder mehrere nichtionische Tenside (NT) mit einem mittleren Gesamt-HLB-Wert (HLB_G) von > 12,0 bis 13,5 umfaßt und ferner
- ein oder mehrere anionische Tenside (AT) aus der Reihe der aliphatischen oder aromatischen 45 Sulfonate enthält, ausgenommen Dialkylsulfosuccinate ohne Beimischung anderer Sulfonate,
- wobei die nichtionischen Tenside (NT) und die anionischen Tenside (AT) in einem Gewichtsverhältnis V vorliegen, welches sich als

$$50 \quad V = \frac{\text{Gewichtsteile NT}}{\text{Gewichtsteile AT (freie Säureform)}}$$

ergibt, und im Fall der Verwendung von aliphatischen Sulfonsäuresalzen im Bereich von 2,9 bis 16 und im Falle der Verwendung von aromatischen Sulfonsäuresalzen im Bereich von 3,5 bis 12,5 55 gewählt wird.

Reinigungsmittel dieser Art sind hervorragend geeignet, um Öl- und fetthaltige Verschmutzungen, die insbesondere auch mineralische Verschmutzungsanteile, wie Stäube oder Pollen beinhalten, in einem breiten Temperaturbereich von ca. 15 bis 70 °C zu reinigen. Die bei dem Reinigungsvorgang emulgierten

Kohlenwasserstoffe, Fette und Öle jeglicher Art werden sofort aus dem Abwasser im Ruhezustand abgeschieden, und zwar so vollständig, daß das abtrennbare demulgierte Abwasser den jüngsten Abwasservorschriften vollständig entspricht.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel erzielen eine sehr gute Reinigungswirkung bei sparsamem
5 Reinigungsmittleinsatz.

Ein wesentlicher Vorzug des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels liegt darin, daß selbst über den großen Temperaturbereich von 15 bis 70 °C die demulgierenden Eigenschaften nicht verloren gehen, was bei herkömmlichen Reinigungsmitteln dieser Art nicht gewährleistet ist. 15 °C ist in der Regel die Wassertemperatur, die das kalte Wasser aus der öffentlichen Wasserversorgung aufweist. Die Temperatur
10 von 70 °C wird in der Regel beim Aufprall eines Heißwasserhochdruckstrahles auf ein Reinigungsobjekt nicht überschritten.

Obwohl das erfindungsgemäße Reinigungsmittel universal für alle möglichen Schmutzarten einsetzbar ist, insbesondere auch für gemischte Verschmutzungen aus Öl und Fett sowie mineralischen Verschmutzungen, geht der demulgierende Effekt nicht verloren. Zentrales Merkmal ist hier das Mischungsverhältnis
15 der nichtionischen Tenside, welches sich über den HLB_G-Wert ausdrückt.

Kritisch ist auch das Verhältnis von anionischen und nichtionischen Tensiden, da auch hier eine nicht korrekte Abmischung den Demulgierereffekt stören kann.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können sowohl in fester Form als auch in flüssiger Form vorliegen. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann als Konzentrat oder auch als mit Wasser angesetz-
20 tes Mittel formuliert werden.

Um bei den flüssigen, wasserhaltigen Reinigungsmitteln eine klare Lösung zu erhalten, wird in Abhängigkeit der Löslichkeit der einzelnen Komponenten in Wasser ein Lösungsvermittler in einer Menge von 0,5 bis 18 Gew.% zugefügt.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Reinigungsmittelmischungen ist der, daß sie phosphatfrei
25 hergestellt werden können.

Umfangreiche Versuche haben gezeigt, daß als anionisches Tensid Alkylbenzolsulfonate zu bevorzugen sind, so daß bevorzugte Reinigungsmittel überwiegend solche als anionische Tenside enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis V zwischen nichtionischen und anionischen Tensiden in diesem Fall 3,5 bis 12,5 beträgt.

Alternativ hierzu haben sich als anionische Tenside auch Dialkylsulfonatsuccinate bewährt, und im Falle,
30 daß diese anionischen Tenside überwiegend im Reinigungsmittel vertreten sind, wird ein Gewichtsverhältnis V von 2,9 bis 11 gewählt.

Eine weitere Alternative stellen für die anionischen Tenside die Alkyl-naphthalinsulfonate dar, wobei das dann das Gewichtsverhältnis V auf 3,5 bis 12 eingestellt wird.

Eine weitere Substanzgruppe, mit der sehr gute Reinigungswirkungen erzielt werden, sind die Alkylsul-
35 fonate, und in diesem Fall wird das Gewichtsverhältnis V vorzugsweise 4 bis 16 betragen.

Bei den Alkylbenzolsulfonaten werden die Salze des Natriums und des Ammoniums sowie des Triethanolamins bevorzugt.

Es wurde ferner festgestellt, daß der Demulgierereffekt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel etwas konzentrationsabhängig ist und erstaunlicherweise fällt die Konzentration, mit der der beste Demulgierereffekt
40 erhalten wird, mit dem Konzentrationsbereich zusammen, der sich als minimaler Tensidkonzentrationsbereich ergibt.

Dadurch läßt sich ein sparsamer Reinigungsmittelverbrauch und eine gute Reinigungswirkung in einem breiten Temperaturbereich bei bestmöglichem demulgierenden Effekt bei der Abwasserreinigung gewährleisten.

Die nichtionischen Tenside werden bevorzugt aus der Gruppe der C₁₃₋₁₅-Oxoalkohole ausgewählt, welche allein oder in Mischung mit C₉ bis C₁₅-Fettalkoholverbindungen den gesamten nichtionischen Tensid-
45 anteil stellen können.

Es ist allerdings auch möglich, als nichtionische Tenside allein C₉ bis C₁₅-Fettalkoholverbindungen einzusetzen.

Aufgrund des relativ hohen Anteils an nichtionischen Tensiden in dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel lassen sich diese sehr gut über Kalt- und Heißwasserhochdruckgeräte verarbeiten, ohne daß der Betrieb des Gerätes durch merkliche Inkrustationen im Temperaturbereich oberhalb von 60 °C beeinträchtigt würde. Je nach Härte des zur Verfügung stehenden Wassers wird empfohlen, einen Anteil an Komplexbildner im Reinigungsmittel vorzusehen, um die vorhandene Wasserhärte zum komplexieren. Diese
50 Komplexbildner oder auch Builder genannt, sind gewöhnlich mit einem Anteil von 0,5 bis 25 Gew.% in dem Reinigungsmittel enthalten.

Selbstverständlich können dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel zusätzlich Korrosioninhibitoren für Leicht- und Buntmetalle zugesetzt werden. Der Gewichtsanteil dieser Substanzen beträgt häufig zwischen

0,1 und 25 Gew.% des Reinigungsmittels.

Daneben wird üblicherweise auch ein Zusatz von Farb- und Duftstoffen in das Reinigungsmittel gegeben, die jedoch von ihrem Gewichtsanteil her eine untergeordnete Rolle spielen. Letztere liegen üblicherweise zwischen 0,0005 und 0,4 Gew.%.

5 Es sei an dieser Stelle festgehalten, daß Zusätze, wie z.B. Komplexbildner, Korrosioninhibitoren, Farb- und Duftstoffe zum erfindungsgemäßen Reinigungsmittel dieses in seiner grundlegenden Struktur und Charakteristik nicht ändern, sondern daß hier nur zusätzliche, bereits bekannte Seiteneffekte genutzt werden.

10 Insbesondere ändert sich nichts an dem ausgezeichneten Demulgierverhalten über einen großen Temperaturbereich und an der ausgezeichneten Reinigungswirkung sowohl für öl- und fetthaltige Verschmutzungen als auch solche Verschmutzungen, die stark mit Straßenstaubpollen etc. durchsetzt sind.

Die Komplexbildner werden üblicherweise aus der Gruppe EDTA, NTA, Phosphonsäuren und deren löslichen Salzen ausgewählt. Dabei können die Substanzen im einzelnen oder aber als Gemisch eingesetzt werden.

15 Im Falle der Verwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels als festes Mittel werden häufig sogenannte Füllstoffe zugegeben, die zwischen 10 und 80 Gew.% des Reinigungsmittels ausmachen können.

Geeignete Füllstoffe sind z.B. Soda, Borax, Sulfate sowie Harnstoff.

20 Um speziellen Ansprüchen gerecht zu werden, kann dem Reinigungsmittel auch ein alkalischer Anteil zugegeben werden, der beispielsweise bis zu 9 Gew.% NaOH sein kann.

Bei anders gelagerten Reinigungsanwendungen kann es sich empfehlen, dem Reinigungsmittel einen sauren pH zu verleihen und in diesem Falle wird eine anorganische bzw. organische Säure zugesetzt, die bis zu 25 Gew.% des Reinigungsmittels ausmachen kann.

25 Soll eine klare Flüssigkeit als Reinigungsmittel erhalten werden, werden, wie zuvor beschrieben, Lösungsvermittler eingesetzt. Hierbei hat sich die Gruppe der Cumolsulfonate und deren Salze als günstig erwiesen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß das Cumolsulfonat nicht unter die anionischen Tenside in Form von aromatischen Sulfonaten gezählt werden kann, da das Cumolsulfonat keinerlei Tensidwirkung entfaltet.

30 Im folgenden seien einige Beispiele für bevorzugte Rezepturen für Reinigungsmittel mit Demulgierereffekt gegeben, wobei die Rezepturen 1, 3 und 4 flüssige Reinigungsmittel betreffen und die Rezeptur 2 ein festes Reinigungsmittel.

Sämtliche %-Angaben sind Gew.%.

35 **Rezeptur 1:**

2 % Triethanolaminsalz der Alkylbenzolsulfonsäure Alkylrest = ca. C₁₂

8 % C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol + 7 EO; HLB = ca. 12

8 % C₁₀-Oxoalkohol + 7 EO; HLB = ca. 13

40 5 % Nitrilotriacetat-Trinatriumsalz 40 %ige Lösung

3 % Natriumcumolsulfonat 40 %ige Lösung

0,5 % Farbstoffe, Duftstoffe, Konservierungsmittel

73,5 % dem. Wasser

45 **Rezeptur 2:**

2,6 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 8 EO; 90 %ig HLB = ca. 13

2,8 % C₁₁-Oxoalkohol + 7 EO; 90 %

1,0 % Na-Salz der Alkylbenzolsulfonsäure 92 %iges Pulver

50 22,5 % NTA Nitrilotriacetat-Trinatriumsalz 92 %iges Pulver

35,0 % Soda calciniert

25,0 % Na-Metasilikat • 5H₂O

5,5 % Harnstoff

4,0 % Natriumsulfat schwer

55 1,5 % Natriumcumolsulfonat Pulver

0,1 % Farbstoffe/Duftstoffe

Rezeptur 3:

- 2,5 % Na-Dioctylsulfosuccinat; 60 %ige Lösung
 1,5 % C₁₃₋₁₅ Alkylsulfonat-Na-Salz; 65 %ige Lösung
 5 10,0 % C₁₀-Oxoalkohol + 7 EO; HLB = ca. 13
 11,5 % NTA Nitrilotriacetat-Trinatriumsalz 40 %ige Lösung
 3,0 % Na-Cumolsulfonat 40 %ige Lösung
 0,2 % Duftstoffe, Farbstoffe, Konservierungsmittel
 71,3 % dem. Wasser.

10

Rezeptur 4:

- 8,5 % C₁₁-Oxoalkohol + 7 EO; 90 %ige Lösung
 2,0 % Triethanolaminsalz der Alkylbenzolsulfonsäure Alkylrest = C₁₂
 15 3,0 % Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP); 50 %ige Lösung
 2,4 % NaOH 50 %ige Lösung
 1,5 % Na-Cumolsulfonat; 40 %ige Lösung
 82,6 % dem. Wasser.

- Die nachfolgend benannte Rezeptur 5 betrifft wieder ein flüssiges Reinigungsmittel und dieses Reini-
 20 gungsmittel wurde mit der Reinigungswirkung einer Vergleichsrezeptur, die ein übliches, hochwirksames
 Autoshampoo nach dem Stand der Technik darstellt, verglichen.

Rezeptur 5:

- 25 2,65 % Alkylbenzolsulfonat, Alkylrest = ca. C₁₂
 5,00 % C₁₀-Oxoalkohol + 11 EO
 5,00 % C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol + 8 EO
 25,00 % Nitrilotriacetat-Trinatriumsalz 40 %ige Lösung
 18,00 % Natriumcumolsulfonat; 40 %ige Lösung
 30 44,35 % dem. Wasser

Vergleichsrezeptur:

- 5,00 % Alkylphenolethoxylat Alkylrest = ca. C₉ EO-Grad = ca. 6
 35 15,00 % Natriumcumolsulfonat
 15,00 % Ethersulfat Natriumsalz R-O-(CH₂-CH₂-O)₂SO₃ R = C₁₂₋₁₄
 1,00 % NaOH

64,00 % dem Wasser

Bei den Tests wurde ein Testschmutz mit folgender Zusammensetzung verwendet:

- 40 90,0 Gew.% Spindelöl
 5,0 Gew.% Aktivkohle
 5,0 Gew.% Quarzsand (fein)

Reinigungswirkung:

45

Das Reinigungsmittel gemäß Rezeptur 5 und gemäß der Vergleichsrezeptur wurden auf ihre Reini-
 gungswirkung in Abhängigkeit der Reinigungszeit untersucht. Dabei wurde die Konzentration des Reini-
 gungsmittels zwischen 0,5 % und 50 % variiert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle
 enthalten.

- 50 Die Zeitzahl wird dabei definiert als Verhältnis der für eine vollständige Entfettung benötigten Reini-
 gungszeit der Rezeptur 5 zur Zeit, die benötigt wird, um mit der Vergleichsrezeptur eine vollständige
 Entfettung zu erreichen.

- Beim Vergleich der eingesetzten Reinigungsmittelkonzentrationen wird deutlich, daß im Bereich von ca.
 0,5 bis 5 Gew.% des Reinigungsmittels gemäß Rezeptur 5 in Wasser der beste, d.h. der schnellste,
 55 Reinigungsvorgang erzielt wird. Ferner wurde für die Rezeptur 5 der Demulgiereffekt in einem weiten
 Konzentrationsbereich untersucht.

Die Prozentzahlen beziehen sich jeweils auf Prozent des Reinigungsmittels gemäß Rezeptur 5 oder der
 Vergleichsrezeptur in Wasser.

Tabelle:

5	<u>Testergebnisse zur Reinigungswirkung</u>		
10	Konzentration des Reinigungsmittels c	Zeitzahl Z Rezeptur 5	Zeitzahl Z Vergleichsrezeptur
	c = 50 %	0,95	1
	c = 25 %	0,9	1
	c = 10 %	0,8	1
15	c = 5 %	0,75 - 0,8	1
	c = 2 %	0,7	1
	c = 0,5 %	0,75	1
20	$Z = \frac{\text{Benötigte Reinigungszeit Rezeptur 5 *)}}{\text{Benötigte Reinigungszeit Vergleichsrezeptur *)}}$		
25	*)Bezogen auf die vollständige Entfettung		

Demulgierung:

30 In Reagenzgläser (200 ml lang, Durchmesser 15 mm) wurden je 50 ml Reinigungsmittellösung (Rezeptur 5) in Konzentrationen von 5 %, 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %, 0,25 %, 0,1 % und 0,05 % gegeben und jeweils mit 0,2 g rotgefärbtem Spindelöl versetzt.

35 Dieses Gemisch wurde mit einem Spatelrührer (80 x 15 x 1,5 mm) bei einer Eintauchtiefe von 80 mm in einer Umdrehungszahl von 2.000 Umdrehungen/Minute zwei Minuten lang gerührt. Nach sofortiger Entfernung des Rührers wurden die Lösungen 5 Minuten lang ruhig stengelassen. Danach wurde auf halber Flüssigkeitshöhe 2 ml Probe entnommen und mit einem Spektrallinienfotometer bei einer Wellenlänge von 535 nm die Extinktion des noch vorhandenen rotgefärbten Öls gemessen. Der Ölfarbstoff Sudanrot 403 flüssig absorbiert bei dieser Wellenlänge sehr gut und ist mit 0,05 % im Spindelöl enthalten.

Meßwerte:

40 5,0 %ige Lösung: Extinktion = 0.032
 3,0 %ige Lösung: Extinktion = 0.031
 2,0 %ige Lösung: Extinktion = 0.018
 45 1,0 %ige Lösung: Extinktion = 0.010
 0,5 %ige Lösung: Extinktion = 0.007
 0,25 %ige Lösung: Extinktion = 0.012
 0,1 %ige Lösung: Extinktion = 0.041
 0,05 %ige Lösung: Extinktion = 0.118

50 Jeder Wert ist Mittel aus drei Meßwerten.

Diese Versuchsanordnung zeigt sehr deutlich, daß das demulgierende Verhalten von der Anwendungskonzentration des Reinigungsmittels abhängt.

Die optimale Anwendungskonzentration der Rezeptur 5 beträgt 0,5 %, sie kann aber auch bei akzeptablen demulgierenden Eigenschaften im Bereich von 0,25 - 2,5 % verarbeitet werden.

55 Daß bei 0,5%iger Anwendung noch ein gutes Reinigungsergebnis erzielt wird, beweist der Testversuch unter Abschnitt "Reinigungswirkung".

Dieselbe Versuchsanordnung wurde mit 2%iger, 1%iger und 0,5%iger Reinigungsmittellösung nach Rezeptur 5 wiederholt, wobei 15 bzw. 25 ml vorsichtig aus dem Reagenzglas (unten) entnommen und nach

einer Aufbereitung wie in DIN 38 409 H18 beschrieben, mit dem Ölanalysator Horiba OCMA 220 gemessen wurden. Der umgerechnete Rest Kohlenwasserstoffgehalt der extrahierten Lösungen betrug weniger als 20 ppm. (20 mg/l).

Das Funktionsprinzip des Ölanalysators beruht auf der DIN-Vorschrift DIN 38 409 H18.

5

Inkrustationsverhalten:

In Reagenzgläsern (200 ml lang, Durchmesser 15 mm) wurden je 70 ml Reinigungsmittellösung (Rezeptur 5 in demineralisiertem Wasser) in Konzentrationen von 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %, und
10 0,25 % gegeben und in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre in einem Autoklaven auf 135 °C bei einem Betriebsdruck von 3 - 4 bar 15 Minuten lang erhitzt.

Diese Versuchsbedingungen entsprechen etwa denen in einem herkömmlichen Heißwasser-Hochdruck-reinigungsgerät.

Nach einer Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die Reinigungsmittellösung aus den Reagenzglä-
15 sern entfernt und die Rückstände/Ablagerungen an den Glaswänden visuell beurteilt.

Bis zur 4%igen Ansatzkonzentration waren keine, bei der 5%igen Anwendungskonzentration sehr geringe Ablagerungen an den Glaswänden festzustellen.

Patentansprüche

20

1. Demulgierendes Reinigungsmittel mit nichtionischen und anionischen Tensiden, dadurch gekennzeich-
net, daß das Reinigungsmittel eine Tensidmischung mit folgenden Komponenten umfaßt:

- ein oder mehrere nichtionische Tenside (NT) mit einem mittleren Gesamt-HLB-Wert (HLB_G) von > 12,0 bis 13,5 und
- 25 - ein oder mehrere anionischen Tenside (AT) aus der Reihe der aliphatischen oder aromatischen Sulfonate, ausgenommen Dialkylsulfosuccinate ohne Beimischung anderer Sulfonate,
- wobei die nichtionischen Tenside (NT) und die anionischen Tenside (AT) in einem Gewichtsver-
hältnis V vorliegen, welches sich als

30

$$V = \frac{\text{Gewichtsteile NT}}{\text{Gewichtsteile AT (freie Säureform)}}$$

35

ergibt,
und im Falle der Verwendung von aliphatischen Sulfonsäuresalzen im Bereich von 2,9 bis 16
und im Falle der Verwendung von aromatischen Sulfonsäuresalzen im Bereich von 3,5 bis 12,5
gewählt wird.

40

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen Lösungsvermittler in einer Menge von 0,5 bis 18 Gew.% und gegebenenfalls einen Komplexbildner in einer Konzentration von mindestens 0,5 Gew.% umfaßt.

45

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reinigungsmittel phosphatfrei ist.

50

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als anionisches Tensid überwiegend Alkylbenzolsulfonate enthalten sind und daß das Gewichtsverhältnis V 3,8 bis 12,5 beträgt.

50

5. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als anionisches Tensid überwiegend Dialkylsulfonatsuccinate enthalten sind und daß das Gewichtsverhältnis V 2,9 bis 11 beträgt.

55

6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als anionisches Tensid überwiegend Alkyl-naphthalinsulfonate enthalten sind und daß das Gewichtsverhältnis V 3,5 bis 12 beträgt.

7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als anionisches Tensid Alkylsulfonate enthalten sind und daß das Gewichtsverhältnis V 4 bis 16 beträgt.
8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkylgruppen der aliphatischen und aromatischen Sulfonate C_{10-14} -Alkylgruppen umfassen.
9. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als nichtionische Tenside C_9-15 -Fettalkoholverbindungen enthalten sind.
10. Reinigungsmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fettalkoholverbindungen Oxoalkoholverbindungen sind.
11. Reinigungsmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxoalkoholverbindungen C_{13-15} -Oxoalkohole umfassen.
12. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sulfonsäuresalze Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze, Ammoniumsalze oder Alkanolaminsalze sind.
13. Verwendung einer nichtionischen und anionischen Tenside enthaltenden Tensidmischung als demulgierendes Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tensidmischung enthält:
- ein oder mehrere nichtionische Tenside (NT) mit einem mittleren Gesamt-HLB-Wert (HLB_G) von > 12,0 bis 13,5 und
 - ein oder mehrere anionische Tenside (AT) aus der Reihe der aliphatischen oder aromatischen Sulfonate;
 - wobei die nichtionischen Tenside (NT) und die anionischen Tenside (AT) in einem Gewichtsverhältnis V vorliegen, welches sich als

$$V = \frac{\text{Gewichtsteile NT}}{\text{Gewichtsteile AT (freie Säureform)}}$$

ergibt,
und im Falle der Verwendung von aliphatischen Sulfonsäuresalzen im Bereich von 2,9 bis 16 und im Falle der Verwendung von aromatischen Sulfonsäuresalzen im Bereich von 3,5 bis 12,5 gewählt wird.

Claims

1. Demulsifying cleaning agent with non-ionic and anionic surfactants, characterized in that the cleaning agent comprises a surfactant mixture having the following components:
- one or more non-ionic surfactants (NS) having an average total HLB value (HLB_T) of > 12.0 to 13.5 and
 - one or more anionic surfactants (AS) from the group of aliphatic or aromatic sulphonates, with the exception of dialkyl sulphosuccinates without admixture of other sulphonates,
 - whereby the non-ionic surfactants (NS) and the anionic surfactants (AS) are present in a weight ratio R, which is given as

$$R = \frac{\text{parts by weight NS}}{\text{parts by weight AS (free acid form)}}$$

and is chosen in the range from 2.9 to 16 when aliphatic sulphonic acid salts are used, and in the range from 3.5 to 12.5 when aromatic sulphonic acid salts are used.

2. Cleaning agent according to claim 1, characterized in that it comprises a solubilizer in an amount of 0.5 to 18 % by wt. and optionally a complexing agent in a concentration of at least 0.5 % by wt.

3. Cleaning agent according to claims 1 or 2, characterized in that the cleaning agent is phosphate-free.
4. Cleaning agent according to claims 1 to 3, characterized in that predominantly alkyl benzene sulphonates are contained as anionic surfactant and that the weight ratio R is 3.8 to 12.5.
- 5 5. Cleaning agent according to claims 1 to 3, characterized in that predominantly dialkyl sulphonate succinates are contained as anionic surfactant and that the weight ratio R is 2.9 to 11.
- 10 6. Cleaning agent according to one of claims 1 to 3, characterized in that predominantly alkyl naphthalene sulphonates are contained as anionic surfactant and that the weight ratio R is 3.5 to 12.
7. Cleaning agent according to one of claims 1 to 3, characterized in that alkyl sulphonates are contained as anionic surfactant and that the weight ratio R is 4 to 16.
- 15 8. Cleaning agent according to one of claims 1 to 7, characterized in that the alkyl groups of the aliphatic and aromatic sulphonates comprise C₁₀₋₁₄ alkyl groups.
9. Cleaning agent according to one of claims 1 to 8, characterized in that C₉₋₁₅ fatty alcohol compounds are contained as non-ionic surfactants.
- 20 10. Cleaning agent according to claim 9, characterized in that the fatty alcohol compounds are oxoalcohol compounds.
11. Cleaning agent according to claim 10, characterized in that the oxoalcohol compounds comprise C₁₃₋₁₅ oxoalcohols.
- 25 12. Cleaning agent according to one of claims 1 to 11, characterized in that the sulphonic acid salts are alkali salts, in particular sodium salts, ammonium salts or alkanolamine salts.
- 30 13. Use of a surfactant mixture containing non-ionic and anionic surfactants as demulsifying cleaning agent, characterized in that the surfactant mixture contains:
 - one or more non-ionic surfactants (NS) having an average total HLB value (HLB_T) of > 12.0 to 13.5 and
 - one or more anionic surfactants (AS) from the group of aliphatic or aromatic sulphonates:
 - 35 - whereby the non-ionic surfactants (NS) and the anionic surfactants (AS) are present in a weight ratio R which is given as

$$R = \frac{\text{parts by weight NS}}{\text{parts by weight AS (free acid form)}}$$

and is chosen in the range from 2.9 to 16 when aliphatic sulphonic acid salts are used and in the range from 3.5 to 12.5 when aromatic sulphonic acid salts are used.

Revendications

1. Nettoyant désémulsifiants à tensioactifs non ioniques et anioniques, caractérisé en ce que le nettoyant comprend un mélange de tensioactifs comportant les composants suivants :
 - un ou plusieurs tensioactifs non ioniques (TN) ayant une valeur moyenne HLB totale (HLB_G) > 12,0 à 13,5 et
 - un ou plusieurs tensioactifs anioniques (TA) de la série des sulfonates aliphatiques ou aromatiques, à l'exception des dialkylsulfosuccinates non mélangés à d'autres sulfonates,
 - 55 - les tensioactifs non ioniques (TN) et les tensioactifs anioniques (TA) étant présents dans un rapport pondéral V qui est

$$V = \frac{\text{parties en poids de TN}}{\text{parties en poids de TA (forme acide libre)}}$$

5

et est choisi dans la plage de 2,9 à 16 lors de l'utilisation de sels d'acide sulfonique aliphatiques et dans la plage de 3,5 à 12,5 lors de l'utilisation de sels d'acide sulfonique aromatiques.

2. Nettoyant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un agent de solubilisation en une quantité de 0,5 à 18 % en poids et le cas échéant un agent complexant à une concentration d'au moins 0,5 % en poids.
3. Nettoyant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est exempt de phosphates.
4. Nettoyant selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient majoritairement des alkylbenzènesulfonates comme tensioactifs anioniques et en ce que le rapport pondéral V est compris entre 3,8 et 12,5.
5. Nettoyant selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient majoritairement des dialkylsulfosuccinates comme tensioactifs anioniques et en ce que le rapport pondéral V est compris entre 2,9 et 11.
6. Nettoyant selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient majoritairement des alkylnaphtalènesulfonates comme tensioactifs anioniques et en ce que le rapport pondéral V est compris entre 3,5 et 12.
7. Nettoyant selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient des alkylsulfonates comme tensioactifs anioniques et en ce que le rapport pondéral V est compris entre 4 et 16.
8. Nettoyant selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les groupements alkyle des sulfonates aliphatiques et aromatiques comprennent des groupements alkyle en C₁₀-C₁₄.
9. Nettoyant selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il contient des composés d'alcools gras en C₉-C₁₅ comme tensioactifs non ioniques.
10. Nettoyant selon la revendication 9, caractérisé en ce que les composés d'alcools gras sont des composés d'oxalcools.
11. Nettoyant selon la revendication 10, caractérisé en ce que les composés d'oxalcools comprennent les oxalcools en C₁₃-C₁₅.
12. Nettoyant selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les sels d'acide sulfonique sont des sels basiques, notamment des sels de sodium, des sels d'ammonium ou des sels d'alcanolamine.
13. Utilisation d'un mélange de tensioactifs contenant des tensioactifs non ioniques et anioniques comme nettoyant désémulsifiant, caractérisée en ce que le mélange de tensioactifs comprend :
 - un ou plusieurs tensioactifs non ioniques (TN) ayant une valeur moyenne HLB totale (HLB_G) > 12,0 à 13,5 et
 - un ou plusieurs tensioactifs anioniques (TA) de la série des sulfonates aliphatiques ou aromatiques;
 - les tensioactifs non ioniques (TN), et les tensioactifs anioniques (TA) étant présents dans un rapport pondéral V qui est

55

$$V = \frac{\text{parties en poids de TN}}{\text{parties en poids de TA (forme acide libre)}}$$

EP 0 575 355 B1

et est choisi dans la plage de 2,9 à 16 lors de l'utilisation de sels d'acide sulfonique aliphatiques et dans la plage de 3,5 à 12,5 lors de l'utilisation de sels d'acide sulfonique aromatiques.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55