

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

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C11D 1/72, 1/825, C23G 1/19 C23G 1/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/06200 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1993 (01.04.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02128 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1992 (16.09.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 31 877.3 25. September 1991 (25.09.91) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder: RATHS, Hans-Christian ; Wiener Neustädter Straße 95, D-4019 Monheim 2 (DE). RICHLING, Achim ; Erikastraße 16, D-4000 Düsseldorf (DE). GUNOMET, Yves ; Am Hoppbruch 10, D-4052 Korschenbroich (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: FATTY-ALCOHOL POLYALKYLENE GLYCOLS WITH A NARROW HOMOLOGOUS-SERIES DISTRIBUTION IN LOW-FOAM DIP-CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: FETTALKOHOLPOLYALKYLENGLYKOLE MIT EINGEENGTER HOMOLOGENVERTEILUNG IN SCHAUMARMEN TAUCHREINIGERN (57) Abstract The invention concerns the use of fatty-alcohol polyalkylene glycol ethers with a narrow homologous-series distribution in alkaline dip-cleaning agents in addition to builder substances and/or builder mixtures. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft den Einsatz von Fettalkoholpolyalkylenglykolethern mit eingengter Homologenverteilung in alkalischen Tauchreinigern neben Builderstoffen und/oder Buildergemischen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

**Fettalkoholpolyalkylenglykole mit eingengter Homologenverteilung
in schaumarmen Tauchreinigern**

Die Erfindung betrifft den Einsatz von Fettalkoholpolyalkylenglykolen mit eingengter Homologenverteilung in schaumarmen Tauchreinigern, insbesondere alkalischen Reinigern für die industrielle Reinigung von metallischen Oberflächen auf Basis konzentrierter wäßriger Lösungen von alkalischen Builderstoffen und -gemischen.

Für die industrielle Reinigung von harten Oberflächen mit wäßrigen Lösungen wird eine Vielzahl von Mitteln eingesetzt. Die wichtigsten Komponenten dieser Stoffe sind Builder- und Tensidsysteme allein und in Kombination miteinander. Die Eigenschaften dieser Basismischungen aus Buildern und Tensiden müssen für den praktischen Einsatz häufig noch durch den Zusatz von weiteren Inhaltsstoffe, wie Komplexbildnern und Korrosionsinhibitoren, dem jeweils vorliegenden Anwendungsfall angepaßt werden.

Die wäßrigen, mild alkalischen Lösungen der Tauchreiniger besitzen üblicherweise einen pH-Wert von etwa 10 bis 11,5. Sie werden insbesondere für schwierige Reinigungsaufgaben, beispielsweise zur Entfernung von dicken Öl- und Pigmentverschmutzungen in Reparaturbetrieben und zur Behälter- und Anlagenreinigung, eingesetzt. Auch können diese alkalischen Tauchreiniger zur Feinreinigung von metallischen Oberflächen eingesetzt werden, sofern 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 den wäßrigen Lösungen der alkalischen Tauchreiniger wird eine sehr hohe Reinheit der Werkstückoberflächen bei einem gleichzeitig guten Schmutzaustragevermögen des Bades erwartet. Neben der manuellen Reinigung haben auch Verfahren wie Tauchen, Bürsten, Spritzen, Ultraschall und Elektrolyse allein oder in Kombination miteinander eine mehr oder weniger große Bedeutung. Typische alkalische Tauchreiniger werden als Pulver durch Mischen von 80 bis 100 % alkalischer Buildersubstanz und 0 bis 20 % verschiedener anionischer und/oder nichtionischer Tenside hergestellt. Die gebräuchlichsten anorganischen Builder sind alkalisch reagierende Hydroxide, Silikate, Phosphate und Carbonate von Natrium und/oder Kalium. Je nach Bedarf kommen als Komplexbildner noch Gluconate, Polyalkanolamine, Polycarbonsäuren, Polyoxycarbonsäuren und Phosphonate zum Einsatz. Üblicherweise bestehen die Tensidmischungen aus niedrig und hoch ethoxylierten oder propoxylierten Alkylphenolen und/oder Fettalkoholen mit verschiedener Kettenlänge. Nonylphenolalkoxylate zeichnen sich durch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus und sind universell einsetzbare Tenside für eine Vielzahl von Wasch- und Reinigungsmitteln, darüber hinaus auch als Emulgatoren für eine Vielzahl von technischen Anwendungen. Die entfettenden Eigenschaften der Nonylphenolalkoxylate sind sowohl an metallischen Oberflächen als auch an textilen Geweben besonders ausgeprägt. Nachteilig für diese Produktgruppe ist jedoch die ökologische Bewertung. So gilt als erwiesen, daß Alkylphenoethoxylate während des biologischen Abbaus toxische Metabolite bilden.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an primäre Alkohole, sogenannte Fettalkoholpolyalkylenglykolether, besitzen als nichtionische Tenside infolge ihrer ausgezeichneten Detergenzeigenschaft und ihrer hohen Kaltwasserlöslichkeit große Bedeutung für die Herstellung von Wasch-, Spül- und

Reinigungsmitteln. Im Verlauf der Alkoxylierung, die in der Regel in Gegenwart von leicht löslichen Alkalihydroxiden oder -alkoholaten durchgeführt wird, kommt es jedoch nicht zu einer selektiven Anlagerung einer diskreten Anzahl von Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten an jeweils ein Molekül des Alkohols; die Reaktion folgt mehr oder weniger statistischen Gesetzen und führt zu einem Gemisch homologer Additionsprodukte, deren Alkoxyierungsgrade ein breites Spektrum umfassen.

Aus J. Am. Oil Chem. Soc. 63, 691 (1986) und HAPPI (Household & Personal Products Industry), 23, (1986), 52, ist bekannt, daß die Verteilung der Alkoxyierungsgrade im Gemisch der Alkohol-Alkoxylate, die sogenannte "Homologenverteilung", die Eigenschaften der erhaltenen Additionsprodukte maßgeblich beeinflußt.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholpolyalkylen-glykolethern mit eingengter Homologenverteilung sind beispielsweise aus der DE-A-38 43 713 und der US-A-4 962 237 bekannt. In beiden Fällen wird die Alkoxylierung von Fettalkoholen in Gegenwart von anorganischen Schichtverbindungen, beispielsweise calciniertem Hydrotalcit, durchgeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, Substitutionsprodukte für Alkylphenolalkoxylate aufzufinden, die wenigstens vergleichbare anwendungstechnische Eigenschaften haben und darüber hinaus nach heutigem Wissensstand ökologisch unbedenklich sind.

Die Lösung der vorgenannten Aufgabe besteht daher in einem alkalischen Tauchreiniger auf der Basis alkalischer Builderstoffe und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) 85 bis 98 Gew.-% eines Builderstoffes oder eines Buildergemisches und
- (b) 2 bis 15 Gew.-% Fettalkoholpolyalkylenglykolether mit engerer Homologenverteilung enthalten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß erfindungsgemäße alkalische Tauchreiniger gegenüber vergleichbaren Reinigern auf der Basis von Alkylphenolalkoxylaten stark verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Auch gegenüber bisher im Stand der Technik üblichen nichtionischen Fettalkoholpolyalkylenglykolethern mit standardmäßiger (sprich: breiter) Homologenverteilung konnten entsprechende anwendungstechnische Vorteile erzielt werden.

Die erfindungsgemäßen Tauchreiniger enthalten als Builder vorzugsweise mindestens ein Alkalimetallsilikat und/oder ein Alkalimetallphosphat.

Die gebräuchlichen technischen Industriereiniger werden üblicherweise in Silikat- und Phosphatreiniger eingeteilt. Hierbei charakterisiert man die pulverförmigen Silikatreiniger auf der Basis von Natriummetasilikat 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 und in der Regel im Bereich von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = (0,1 \text{ bis } 2,2) : 1$ liegt. Derartige Reiniger können bei Raumtemperatur bis zu einer maximalen Konzentration von ca. 100 g/l 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 500 g/l.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die alkalischen Tauchreiniger dadurch gekennzeichnet, daß die

Buildergemische neben einem Alkalimetallsilikat und/oder einem Alkalimetallphosphat ferner Alkalimetallhydroxide und/oder Alkalimetallcarbonate und/oder Alkalimetallgluconate und/oder Alkanolamine enthalten.

Somit können die erfindungsgemäßen alkalischen Tauchreiniger die folgenden Builderstoffe enthalten: Entweder Alkalimetallsilikat und Alkalimetallphosphat, jeweils allein oder aber im Gemisch. Außerdem besteht die im Sinne der Erfindung bevorzugte Möglichkeit, diese Builderstoffe mit Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallgluconaten und Alkanolaminen zu kombinieren, wobei solche Kombinationen einen oder mehrere der zusätzlichen Builderstoffe enthalten können.

Als Alkalimetalle finden im Sinne der Erfindung vorzugsweise Natrium und/oder Kalium Verwendung. Hierbei werden bevorzugt Mischungen entsprechender Natrium- und Kaliumverbindungen eingesetzt, wobei der Anteil der Kaliumionen denjenigen der Natriumionen übertrifft.

Wenn hier von Alkalimetallsilikaten die Rede ist, so werden erfindungsgemäß hierunter Alkalimetallsilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ im Bereich von (1 bis 3,5) : 1 (Me = Na und/oder K) verstanden. Vorzugsweise werden im Sinne der Erfindung pulverförmige Natriumsilicate mit dem vorstehend genannten $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Molverhältnis eingesetzt, insbesondere Natriummetasilicat, Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$, entweder wasserfrei oder in Form des Pentahydrats oder Nonahydrats, oder leichtlösliches, pulverförmiges Natronwasserglas mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = (2,0 \text{ bis } 2,1) : 1$ (Handelsprodukt PORTIL^(R)AW, Fa. Henkel KGaA).

Unter dem Begriff Alkalimetallphosphate sind im Sinne der Erfindung Alkalimetallorthophosphate, -pyrophosphate und -triphosphate (auch Tripolyphosphate genannt) zu verstehen. Von diesen werden jedoch erfindungsgemäß die Triphosphate bevorzugt, insbesondere das Kaliumtriphosphat.

Werden derartige Phosphate in Kombination mit den vorstehend erörterten Silikaten eingesetzt, so soll in der Regel der Silikatanteil in den wäßrigen Builderlösungen überwiegen; d.h. der Phosphatanteil liegt im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Builderlösung.

Bei den genannten Alkanolaminen handelt es sich vorzugsweise um 1- bis 3-fach durch Hydroxylalkylgruppen - mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest - substituierte Amine. Vorzugsweise werden im Sinne der Erfindung Di- und/oder Triethanolamine eingesetzt.

Als Ausgangsstoffe für die Fettalkoholpolyalkylenglykolether kommen insbesondere Fettalkohole mit 6 bis 24 C-Atomen im Fettalkoholrest und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen in Betracht. Typische Beispiele hierfür sind Capronalalkohol, Caprylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol oder Erucylalkohol. Bevorzugt werden gesättigte Fettalkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest, insbesondere Laurylalkohol, eingesetzt.

Wie in der Fettchemie üblich, können diese Alkohole auch in Form technischer Gemische vorliegen, wie sie z.B. durch Hochdruckhydrierung von Fettsäuremethylesterschnitten pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder durch Hydrierung von technischen Aldehydfraktionen aus der Roelen'schen Oxosynthese zugänglich sind. Bevorzugt

wird technischer Kokosalkohol, ein Gemisch von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest, eingesetzt.

Die Fettalkoholpolyalkylenglykoether können in Gegenwart von Schichtverbindungen mit Ethylen und/oder Propylenoxid umgesetzt werden.

Unter Schichtverbindungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung natürliche oder synthetische, gegebenenfalls chemisch modifizierte Hydrotalcite zu verstehen. Im Verlauf der Reaktion werden die im Reaktionsgemisch unlöslichen Schichtverbindungen kolloiddispersiert, was in der Regel dazu führt, daß die im Anschluß an die Alkoxylierung erforderliche Abtrennung des Katalysators mit erheblichen Schwierigkeiten, beispielsweise Verstopfen der Filterporen, häufiges Filterwechseln etc., verbunden ist. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist jedoch eine Abtrennung dieser Katalysatoren in der Regel nicht erforderlich, da die Anwesenheit der Schichtverbindungen in den erfindungsgemäßen Tauchreinigern keine nachteilige Beeinträchtigung darstellt. Dies stellt einen wesentlichen Kostenfaktor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Tauchreiniger dar.

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Fettalkoholpolyalkylenglykoether enthalten vorzugsweise einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest (Fettalkoholrest) mit 6 bis 24 C-Atomen und 0, 1, 2 oder 3 olefinischen Doppelbindungen mit durchschnittlich 1 bis 30 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid pro Mol Fettalkohol. Insbesondere sind erfindungsgemäß solche Fettalkoholpolyalkylenglykoether bevorzugt, die einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest (Fettalkoholrest) mit 8 bis 18 C-Atomen und mit durchschnittlich 6 bis 20 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid pro Mol Fettalkohol enthalten.

Wenn vorstehend von Fettalkoholpolyalkylenglykolethern mit einer definierten durchschnittlichen Stoffmenge an Ethylen- und/oder Propylenoxid pro Mol Fettalkohol die Rede gewesen ist, so bedeutet dies eine enge Homologenverteilung, die sich dadurch auszeichnet, daß die Anteile an niedrig alkoxyliertem Fettalkohol mit beispielsweise 1, 2 oder 3 Mol Alkylenoxid pro Mol ebenso in verminderter Form anwesend sind wie hochalkoxylierte Produkte mit 14 bis 20 Mol Alkylenoxid pro Mol Fettalkohol, wenn beispielsweise von einem Fettalkohol mit 7 Mol Ethylenoxid pro Mol die Rede ist. Bei Fettalkoholpolyalkylenglykolethern mit Standard-Homologenverteilung ist in den technischen Produkten in der Regel ein mehr oder weniger großer Anteil an niedrigalkoxyliertem Produkt ebenso enthalten wie Produkte mit einem sehr hohen Alkoxylierungsgrad. Darüber hinaus sind hierbei noch beträchtliche Anteile an alkylenoxidfreiem Fettalkohol enthalten, die als solche praktisch keine oberflächenentspannende Wirkung zeigen.

Dementsprechend ist es auch möglich, gemäß der vorliegenden Erfindung Gemische aus zwei oder mehreren Fettalkoholpolyalkylenglykolethern einzusetzen, die sich gegenüber Fettalkoholpolyalkylenglykolethern mit Standard-Homologenverteilung dadurch unterscheiden, daß auch hier Alkoxylierungsgrade im Bereich von 0 bis 3 und oberhalb von 20 Mol Alkylenoxid pro Mol Fettalkohol praktisch nicht auftreten, wenn man von einem Fettalkoholpolyalkylenglykol mit eingegrenzter Homologenverteilung und einem Alkoxylierungsgrad von 10 und 12 Mol Alkylenoxid pro Mol Fettalkohol ausgeht.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Tauchreiniger bei der Reinigung von Metalloberflächen, insbesondere von Stahl, Buntmetallen, Kupfer und Zink vor Veredelungsprozessen wie Phosphatieren, Galvanisieren,

Emaillieren und Lackieren sowie bei der Zwischenreinigung vor Verarbeitungsprozessen, insbesondere vor der Glühe.

Obwohl die erfindungsgemäßen Tauchreiniger selbstverständlich auch in unverdünnter Form angewendet werden können, ist jedoch im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt, die Tauchreiniger derart zu verwenden, daß man eine 1 bis 20 Gew.-% Tauchreiniger enthaltende wäßrige Lösung für den oben genannten Reinigungsprozeß einsetzt. Dementsprechend enthalten bevorzugt verwendete Lösungen der Tauchreiniger 10 bis 200 g/l der erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen flüssigen, alkalischen Tauchreiniger besteht zum einen darin, daß diese einen hohen Wirkstoffgehalt an Buildern aufweisen und gleichzeitig Tenside in hoher Konzentration enthalten.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von Builderstoffen und Fettalkoholpolyalkylenglykolethern innerhalb der Tauchreiniger können für alle Anwendungsfälle in der industriellen technischen Reinigung geeignete Produkte angeboten werden. Es können Reiniger für das Spritz-, Bürst-, Tauch- und Ultraschallverfahren sowie für die elektrolytische Reinigung formuliert werden. Durch geeignete Kombinationen können vorgegebene Trübungspunkte eingestellt und so Hochtemperatur- oder Niedertemperatur-Tauchreiniger zubereitet werden.

Neben den oben genannten Wirkstoffkomponenten können erfindungsgemäße Tauchreiniger selbstverständlich auch weitere, in alkalischen Reinigungsmitteln üblicherweise verwendete Bestandteile, wie beispielsweise Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner und/oder dergleichen enthalten. Beispielhaft für im Sinne der Erfindung besonders geeignete Verbindungen seien genannt:

Entschäumer:

C_{12/18}-Fettalkohol(Kokosalkohol)-Polyethylenglykol-Butylether, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an Fettalkohole, wie sie beispielsweise von der Firma BASF AG, Ludwigshafen, unter der Bezeichnung PLURAFAC^(R) vertrieben werden, jeweils in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den alkalischen Tauchreiniger.

Korrosionsinhibitoren:

(für Buntmetalle) Benztriazol, Tolyltriazol; jeweils in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Tauchreiniger.

Komplexbildner:

Polycarbonsäuren, z.B. Polyacrylate; Phosphonsäuren, wie Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Amino-tris(methylenphosphonsäure) (ATMP), bzw. deren wasserlösliche Salze; Aminopolycarbonsäuren, z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) bzw. deren wasserlösliche Salze; Polyoxycarbonsäuren, z.B. Citronensäure bzw. deren Salze; jeweils in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Tauchreiniger.

Ein Zusatz derartiger Verbindungen ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung keinesfalls 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 Tauchreiniger geht man in der Regel in der folgenden Weise vor: Die wäßrigen Builderlösungen werden zunächst unter Rühren und bei Raumtemperatur miteinander vermischt, beispielsweise eine Wasserglaslösung mit Kalilauge und gegebenenfalls Kaliumtriphosphatlösung. Anschließend werden die übrigen Bestandteile, d.h. die Tenside und gegebenenfalls Additive,

gleichfalls unter Rühren in die konzentrierte wäßrige Builderlösung eingetragen. Zur Bereitung von verdünnten Anwendungslösungen, d.h. Reinigungslösungen, werden die Tauchreiniger in der Regel unter Rühren direkt in das Reinigungsbad eindosiert.

Die nachfolgend genannten Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne diese jedoch auf die hierbei speziell genannten Builder und Tenside zu beschränken.

Beispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Alkalische Tauchreiniger enthaltend eine wäßrige Lösung aus jeweils 36,8 g/l Builder und jeweils 3,2 g/l Tensid wurden durch Einrühren des Tensids in die wäßrige Builderlösung hergestellt. In den nachfolgenden Beispielen 1 bis 3 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 bestand der Builder jeweils aus 3,7 g/l Natrium-pyrophosphat, 5,9 g/l Natrium-metasilikat und 9,9 g/l Natrium-carbonat. Die Tensidbasis ist den Beispielen und Vergleichsbeispielen jeweils im einzelnen zu entnehmen.

Beispiel 1

Neben dem oben genannten Builder enthielt der Tauchreiniger ein 1 : 1 Gemisch eines Fettalkoholethoxylats mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 8 Mol Fettalkohol mit eingengter Homologenverteilung und eines weiteren Fettalkoholethoxylats mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 16 Mol pro Mol Fettalkohol mit eingengter Homologenverteilung. In den Tabellen 1 und 2 sind die Eigenschaften eines derartigen Tauchreinigers dargestellt.

Beispiel 2

Anstelle der in Beispiel 1 genannten Kombination von Tensiden wurde ein 1 : 1 Gemisch eines Fettalkoholethoxylats mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 6 Mol pro Mol Fettalkohol mit eingengter Homologenverteilung und eines weiteren Fettalkoholethoxylats mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 20 Mol pro

Mol Fettalkohol mit eingengter Homologenverteilung eingesetzt. In den Tabelle 1 und 2 sind auch die Eigenschaften dieses Tauchreinigers wiedergegeben.

Beispiel 3

Anstelle der Tensidkombination des Beispiels 1 wurde ein Fettalkoholethoxylat mit 12 bis 18 C-Atomen und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 12 Mol pro Mol Fettalkohol mit eingengter Homologenverteilung eingesetzt.

Die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 geben die erhaltenen Daten dieses Tauchreinigers wieder.

Vergleichsbeispiel 1

Anstelle der Tensidkombination des Beispiels 1 wurde ein 1 : 1 Gemisch eines Fettalkoholethoxylats mit 12 bis 18 C-Atomen und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 9,5 pro Mol Fettalkohol mit Standardhomologenverteilung und eines Alkylbenzolsulfonats mit 10 bis 13 C-Atomen im Alkylrest eingesetzt. Die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 geben auch hier die erhaltenen Daten wieder.

Vergleichsbeispiel 2

Anstelle der Tensidkombination des Beispiels 1 wurde ein Fettalkoholpolyalkylenglykolether eines Fettalkoholethoxylats mit 10 bis 18 C-Atomen und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 10 Mol pro Mol Fettalkohol mit Standard-Homologenverteilung eingesetzt. In den Tabellen 1 und 2 sind auch hier die Daten wiedergegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Primärschaum (ml)	Halbwertszeit (min)	Trübungspunkt (°C)
1	450	1,75	69
2	400	2,00	63
3	400	1,50	75
Vgl. 1	710	4,50	mehr als 100
Vgl. 2	550	2,0	mehr als 100

Tabelle 2

Beispiel	Wasserbenetz- barkeit	Kohlenstoffwerte					Ölbelast- barkeit (g/l)
		a)	b)	c)	d)	e)	
1	+	9	10	-	3	5	20 - 23
2	+	9	8	5	3	7	14 - 17
3	+	-	9	4	-	5	17 - 20
Vgl. 1	+	10	11	-	6	17	8 - 11

Der Schaumtest zur Bestimmung des Primärschaums wurde bei 60 °C nach DIN 53902, Teil 1, durchgeführt. Der Primärschaum und der Schaumzerfall über 10 min wurden beobachtet. Zur Bestimmung des Trübungspunktes wurden die Lösungen langsam unter Beobachtung der Temperatur aufgeheizt. Der Trübungspunkt der Tensidgemische sollte über 60 °C liegen.

Zur Bestimmung der Reinigungswirkung wurden in Lösungen der Tauchreiniger jeweils bei 60 °C Testbleche mit einem Korrosionsschutzöl "WD 40" befettet und 24 h bei 75 °C getempert.

Bei 60 °C wurden Testbleche aus ST 1203 5 min getaucht und anschließend die Wasserbenetzbarkeit optisch beurteilt und eine Verbrennungsanalyse bei 400/600 °C durchgeführt. In der Spalte a) der Tabelle 2 sind die erhaltenen Daten wiedergegeben. In der Spalte b) werden die entsprechenden Daten wiedergegeben, die beim Ersatz des Korrosionsschutzöls "WD 40" durch ein Schneidöl "KS 212" der Shell Makron GmbH erhalten wurden.

In der Spalte c) der Tabelle 2 sind die Daten wiedergegeben, die bei Ersatz der Bleche von ST 1203 durch CuZn 37-Bleche erhalten wurden. Während in Spalte d) die Daten bei Befettung mit dem Korrosionsschutzöl "WD 40" wiedergegeben sind, enthält die Spalte e) die Daten bei Befettung mit dem Schneidöl "KS 212". In der Spalte e) sind die Daten wiedergegeben, die beim Eintauchen der CuZn 37-Bleche in Tauchreinigerlösungen erhalten werden, nachdem diese vorher mit einem Buntmetallinhibitor-haltigen Kühlschmierstoff (P3-Multan^R 86-7) befettet wurden.

Zur Prüfung der maximalen Ölbelastbarkeit wurden die Tauchreiniger mit dem Korrosionsschutzöl "WD 40" belastet. Anschließend wurden Testbleche 5 min getaucht und die Wasserbenetzbarkeit nach der Spüle optisch beurteilt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Alkalische Tauchreiniger auf der Basis alkalischer Builderstoffe und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - (a) 85 bis 98 Gew.-% eines Builderstoffes oder eines Buildergemisches und
 - (b) 2 bis 15 Gew.-% Fettalkoholpolyalkylenglykoether mit eingenger Homologenverteilungenthalten.
2. Tauchreiniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Builder mindestens ein Alkalimetallsilikat und/oder ein Alkalimetallphosphat enthalten.
3. Tauchreiniger nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß neben Alkalimetallsilikat und/oder Alkalimetallphosphat ferner Alkalimetallhydroxide und/oder Alkalimetallcarbonate und/oder Alkalimetallgluconate und/oder Alkanolamine enthalten sind.
4. Tauchreiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall Natrium und/oder Kalium ist.
5. Tauchreiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkoholpolyalkylenglykoether einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 C-Atomen und 0, 1, 2 oder 3 olefinischen Doppelbindungen mit durchschnittlich 1 bis 30 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid pro Mol Fettalkohol enthalten.

6. Tauchreiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkoholpolyalkylenglykolether einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 C-Atomen mit durchschnittlich 6 bis 20 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid pro Mol Fettalkohol enthalten.

7. Tauchreiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend Gemische aus zwei oder mehreren Fettalkoholpolyalkylenglykolethern mit eingengter Homologenverteilung.

8. Verwendung der Tauchreiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Reinigung von Metalloberflächen, insbesondere von Stahl, Buntmetallen, Kupfer und Zink, vor Veredelungsprozessen wie Phosphatieren, Galvanisieren, Emaillieren und Lackieren sowie bei der Zwischenreinigung vor Verarbeitungsprozessen, insbesondere vor der Glühe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl.5 C11D1/72; C11D1/825; C23G1/19; C23G1/20
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl.5 C11D; C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB, A, 1 445 716 (DIVERSEY LTD.) 11 August 1976 see the whole document	1-8
X	US, A, 4 048 121 (E.H.CHANG) 13 September 1977 see column 2, line 35 - column 4, line 3; claims; examples	1-8
X	US, A, 3 888 783 (E.A. RODZEWICH) 10 June 1975 see column 3, line 35 - column 4, line 25; claims 1,2	1-6,8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 February 1993 (12.02.93)	Date of mailing of the international search report 25 February 1993 (25.02.93)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02128

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-68366U & SU, A, 372 250 (REPAIR AND EXPLOTATION 0) see abstract -----	1-6,8
A	DE, A, 3 018 173 (HENKEL) 19 November 1981 see page 2, line 1 - page 4, line 8; claims; example c -----	1-6,8
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 7604523X & JP, A, 50 081 984 (NISSAN CHEM IND KK) 3 July 1975 see abstract -----	1-6,8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202128
SA 64319

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
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 12/02/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1445716	11-08-76	None	
US-A-4048121	13-09-77	None	
US-A-3888783	10-06-75	CA-A- 1033256 US-A- 3975215	20-06-78 17-08-76
DE-A-3018173	19-11-81	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02128

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D1/72;	C11D1/825;	C23G1/19; C23G1/20
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D ; C23G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	GB,A,1 445 716 (DIVERSEY LTD.) 11. August 1976 siehe das ganze Dokument ---	1-8
X	US,A,4 048-121 (E.H. CHANG) 13. September 1977 siehe Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 4, Zeile 3; Ansprüche; Beispiele ---	1-8
X	US,A,3 888 783 (E.A. RODZEWICH) 10. Juni 1975 siehe Spalte 3, Zeile 35 - Spalte 4, Zeile 25; Ansprüche 1,2 ---	1-6,8
	-/--	
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
12. FEBRUAR 1993	25. 02. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	GRITTERN A.G.	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-68366U & SU,A,372 250 (REPAIR AND EXPLOTATION O) siehe Zusammenfassung ---	1-6,8
A	DE,A,3 018 173 (HENKEL) 19. November 1981 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 8; Ansprüche; Beispiel c ---	1-6,8
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 7604523X & JP,A,50 081 984 (NISSAN CHEM IND KK) 3. Juli 1975 siehe Zusammenfassung -----	1-6,8

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202128
 SA 64319

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12/02/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-1445716	11-08-76	Keine	
US-A-4048121	13-09-77	Keine	
US-A-3888783	10-06-75	CA-A- 1033256 US-A- 3975215	20-06-78 17-08-76
DE-A-3018173	19-11-81	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82