



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 191 372
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86101199.7

51 Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/08, C 11 D 3/12**

22 Anmeldetag: 30.01.86

30 Priorität: 07.02.85 DE 3504172

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.08.86
Patentblatt 86/34

72 Erfinder: **Rossmann, Christian, Kolpingstrasse 3,**
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Flüchter, Horst, Görhlitzer Strasse 15,**
D-4044 Kaarst 2 (DE)
Erfinder: **Schreiber, Gerald, Emil-barth-Strasse 109,**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder: **Wichelhaus, Winfried, Dr., Stifterstrasse 3,**
D-4020 Mettmann (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

54 **Wirkstoffkonzentrate für alkalische Zweikomponentenreiniger, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft Wirkstoffkonzentrate B für aus zwei Komponenten A und B bestehende alkalische Reiniger, deren eine Komponente A eine stark alkalische, überwiegend Alkalimetallhydroxide enthaltende und im Überschuß eingesetzte basische wässrige Lösung, und deren andere Komponente B eine Kieselsäure und als weitere Zusätze anionische, nicht-ionogene oder amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Stabilisatoren und gegebenenfalls anorganische Mineralsäuren, Komplexbildner und/oder Konservierungsmittel enthaltende wässrige Dispersion ist, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als auf einem pH-Wert im Bereich von 1 bis 11 eingestellte Wirkstoffkomponente eine durch Behandlung von Alkalimetallsilikatlösungen mit Mineralsäuren oder in wässriger Lösung sauer reagierenden Gasen in situ gewonnene und mit Tensiden und Stabilisatoren sowie gegebenenfalls mit anderen Buildersubstanzen versetzte Kieselsäuredispersion, gegebenenfalls neben weiteren, in Reinigerkonzentraten üblichen Mitteln, enthalten, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Wirkstoffkonzentrate, durch Behandlung von Alkalimetallsilikatlösungen mit Mineralsäuren oder in wässriger Lösung sauer reagierenden Gasen und Versetzen der dadurch erhaltenen sauren Kieselsäuredispersionen mit Tensiden und Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls mit anderen Buildersubstanzen und weiteren, in Reinigerkonzentraten üblichen Mitteln, sowie die Ver-

wendung derartiger Wirkstoffkonzentrate in alkalischen Zweikomponentenreinigern zur Reinigung starrer Materialien.

EP 0 191 372 A1

0191372

Patentanmeldung

D7059

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr. Zt/KK

5. Febr. 1985

1

05

10

Wirkstoffkonzentrate für alkalische
Zweikomponentenreiniger, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung

15

Die Erfindung betrifft Wirkstoffkonzentrate für alkalische Zweikomponenten-Reiniger, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

20

Zum Reinigen starrer Materialien, beispielsweise von Werkstücken aus Metall oder Glas werden alkalische Reinigungsmittel verwendet, die Ätznatron, Orthophosphate, kondensierte Phosphate, Silikate, Komplexbildner, Netzmittel und gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel und Konservierungsmittel enthalten. Im allgemeiner werden diese Bestandteile enthaltende Produkte als pulvrige Gemische in den Handel gebracht und dem Reinigungsbad in Pulverform diskontinuierlich zugeführt, wobei die Konzentration des Reinigungsmittels im Bad je nach Anwendungszweck und Verschmutzungsgrad zwischen 0,1 und 20 Gew.-% liegen kann.

30

35

Voraussetzung für die Wirksamkeit der Reinigungslösung ist die Einhaltung der optimalen Konzentration der Reinigerbestandteile. Diese kann durch Titration oder über eine Leitfähigkeitsmessung festgestellt werden.
05 Die Leitfähigkeitsmessung zur Konzentrationsbestimmung kann in Verbindung mit einer automatischen Zudosierung des Pulvergemischs zur Einstellung der gewünschten Reinigerkonzentration durchgeführt werden.

10 Ein Nachteil der Arbeitsweise mit pulverförmigen Produkten, insbesondere wenn diese hygroskopische Salze enthalten, ist es, daß eine kontinuierliche, störungsfreie Zudosierung nur schwer sichergestellt werden kann. Weiterhin sind gerade besonders wirksame nicht-
15 ionische Tenside empfindlich gegenüber festem Ätznatron. Bei längerer Lagerzeit werden sie zu Ethercarbonsäuren oxidiert. Dadurch wird bei bestimmten Reinigungsvorgängen eine Verschlechterung der Wirksamkeit und bei einem Spritzauftrag der Reinigungslösung eine
20 störende Schaumbildung verursacht.

Neben pulverförmigen Reinigungsmitteln ist auch die Verwendung flüssiger alkalischer Reinigungsmittelkonzentrate bekannt. Nach der DE-OS 14 67 605 lassen sich
25 bei längerer Lagerung dieser Konzentrate auftretende Verluste an Polymerphosphaten durch Hydrolyse sowie die schlechte Kompatibilität von darin enthaltenen nichtionogenen Netz- und Antischaummitteln und Polymerphosphaten mit dem restlichen Reinigerkonzentrat
30 dadurch ausgleichen, daß man die Reiniger mit einem flüssigen, sauren, nichtionogenen Netzmittel und/oder Antischaummittel und wasserlösliche, mit den Härtebildnern des Wassers Komplexe bildende organische

35

Säuren oder deren saure Salze enthaltenden Wirkstoffkonzentrat ergänzt. Diese sauer oder neutral reagierenden Wirkstoffkonzentrate wurden dann durch Zugabe eines Überschusses Alkali zu alkalisch reagierenden flüssigen Reinigern verarbeitet. Der Nachteil eines derartigen Vorgehens ist jedoch, daß silikathaltige Reinigungsmittel auf diesem Wege nicht hergestellt werden konnten, da die verwendeten Tenside mit hohen Builderkonzentrationen, d.h. großen Mengen an Silikaten in der Lösung, nicht verträglich sind.

Nach der DE-OS 32 46 080 wurden nun Reinigungskonzentrate aus zwei Komponenten hergestellt, von denen die eine im wesentlichen aus Natronlauge besteht, die zweite die übrigen Reinigerbestandteile enthält. Die letztere Lösung kann dabei auf saure oder neutrale pH-Werte eingestellt werden, wobei eine saure Einstellung den Vorteil hat, daß alle ihre Komponenten, insbesondere die Tenside, besonders gut löslich sind. Die offenbarten Zweikomponentenreiniger sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß die saure bzw. neutrale Komponente eine wässrige Dispersion von Kieselsäure ist, die aus pyrogener oder gefällter Kieselsäure hergestellt wurde und gegebenenfalls weitere Bestandteile, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Polyphosphate, Tenside, Stabilisatoren und/oder Konservierungsmittel enthalten kann.

Für die Herstellung der Kieselsäuredispersionen wurde eine aus Wasserglas durch Fällern mit Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen erhaltene Kieselsäure verwendet. Das Verfahren, Kieselsäure durch Säurebehandlung von Wasserglas auszufällen und den Niederschlag zu waschen und zu trocknen, ist jedoch sehr aufwendig und

gerade in großtechnischem Maßstab schwierig durchzuführen. Zudem ist die auf diesem Wege erhaltene Kieselsäure bei der Anwendung in Zweikomponentenreinigern relativ schlecht löslich. Löslichkeitsnachteile ergeben sich insbesondere dann, wenn das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis im Reinigungsbad größer als 0,3 : 1 ist. Ein weiterer Nachteil der Verwendung gefällter und isolierter Kieselsäure ist darin zu sehen, daß aufgrund der begrenzten Löslichkeit nichtionischer Tenside relativ saure Konzentrate hergestellt werden müssen, um eine ausreichende Stabilisierung zu gewährleisten. Dies hat zur Folge, daß zur Neutralisation bzw. zur Einstellung eines bevorzugt alkalischen pH-Wertes von Reinigerlösungen hohe Mengen an Alkalimetallhydroxid zugesetzt werden müssen.

Es wurde nun gefunden, daß es keineswegs nötig ist, aus Wasserglas mit Hilfe von Säuren ausgefällte Kieselsäure zu isolieren und zu trocknen. Vielmehr ließen sich hochwirksame flüssige Zweikomponentenreinigungssysteme mit Kieselsäuredispersionen erhalten, die in situ durch Fällen der Kieselsäure aus Natron- oder Kaliwasserglas mit Säuren erhalten und mit Stabilisatoren, Tensiden und möglicherweise anderen Buildersubstanzen versetzt wurden. Überraschend ist, daß bei der Neutralisation entstehende Salze die Stabilität der Suspensionen nicht beeinträchtigen. Zusätzlich ist es möglich, stabile und lagerfähige Wirkstoffkonzentrate auch mit pH-Werten im alkalischen Bereich (bis pH 11) herzustellen.

Die Erfindung betrifft daher Wirkstoffkonzentrate B für aus zwei Komponenten A und B bestehende alkalische Reiniger, deren eine Komponente A eine stark alkalische, überwiegend Alkalimetallhydroxide enthaltende

und im Überschuß eingesetzte basische wässrige Lösung und deren andere Komponente B eine Kieselsäure und als weitere Zusätze anionische, nichtionogene oder amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Stabilisatoren und gegebenenfalls anorganische Mineralsäuren, Komplexbildner und/ oder Konservierungsmittel enthaltende wässrige Dispersion ist, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als auf einem pH-Wert im Bereich von 1 bis 11 eingestellte Wirkstoffkomponente eine durch Behandlung von Alkalimetallsilikatlösungen mit Mineralsäuren oder in wässriger Lösung sauer reagierenden Gasen in situ gewonnene und mit Tensiden und Stabilisatoren sowie gegebenenfalls mit anderen Buildersubstanzen versetzte Kieselsäuredispersion gegebenenfalls neben weiteren, in Reinigerkonzentraten üblichen Mitteln enthalten.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Wirkstoffkonzentraten B für aus zwei Komponenten A und B bestehende alkalische Reiniger, deren eine Komponente A eine stark alkalische, überwiegend Alkalimetallhydroxide enthaltende und im Überschuß eingesetzte basische wässrige Lösung und deren andere Komponente B eine Kieselsäure und als weitere Zusätze anionische, nichtionogene oder amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Stabilisatoren und gegebenenfalls anorganische Mineralsäuren, Komplexbildner und/oder Konservierungsmittel enthaltende wässrige Dispersion ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkalimetallsilikatlösungen mit Mineralsäuren oder in wässriger Lösung sauer reagierenden Gasen behandelt und die dadurch erhaltenen Kieselsäuredispersionen mit Tensiden und Stabilisatoren sowie gegebenenfalls mit anderen Buildersubstanzen sowie weiteren, in Reinigerkonzentraten üblichen Mitteln versetzt.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung derartiger Wirkstoffkonzentrate B in alkalischen Zweikomponentenreinigern zum Reinigen starrer Materialien.

05 Für die Zwecke der Erfindung geeignet sind wässrige Alkalimetallsilikatlösungen, deren SiO_2 -/ M_2O -Verhältnis (M = Alkalimetall) im Bereich von 2 bis 3,5 liegt. Dabei sind Natron- und Kaliwasserglaslösungen prinzipiell gleichermaßen gut geeignet. Es werden jedoch
10 bevorzugt wässrige Natronwasserglaslösungen verwendet, da diese billiger und in größeren Mengen zugänglich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung
15 werden unverdünnte technische Wasserglaslösungen eingesetzt. Dies hat sich allein schon deshalb als vorteilhaft erwiesen, weil für die entstehenden Wirkstoffkonzentrate ein hoher Wirkstoffgehalt angestrebt wird, der bei Einsatz verdünnter Lösungen weitere Ver-
20 fahrensschritte zur Steigerung des Wirkstoffgehaltes, wie z.B. Einengen der Dispersion durch Eindampfen oder Filtration, erforderlich machte. Diese Schritte werden entbehrlich, wenn konzentrierte Lösungen eingesetzt werden.

25 Die Herstellung der in situ gefällten Kieselsäure erfolgt durch Umsetzung der genannten Wasserglaslösungen mit beliebigen Mineralsäuren oder in wässriger Lösung sauer reagierenden Gasen, z.B. HCl , SO_2 und/oder CO_2 .
30 Bei Einsatz saurer Gase wird die Fällung mit CO_2 bevorzugt. Bei Verwendung von Mineralsäuren haben sich Phosphorsäure und Schwefelsäure sowie ein Gemisch beider Säuren im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 bewährt. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von
35 1 : 1. In der Praxis werden mit Vorteil konzentrierte

Säuren eingesetzt, um einen hohen Wirkstoffgehalt in den entstehenden Kieselsäuredispersionen zu erzielen.

05 Während der Fällungsreaktion soll der pH-Wert zwischen 8 und 10 und die Reaktionstemperatur zwischen 60 und 90°C liegen. Unter diesen Bedingungen werden Kieselsäurequalitäten erhalten, die besonders stabile Dispersionen liefern. Der angegebene Bereich des pH-Wertes läßt sich in vorteilhafter Weise einhalten, wenn
10 in einem Puffersystem gearbeitet wird. Als Puffer sind insbesondere Alkalimetallsalze von Säuren geeignet, deren Anionen im pH-Bereich von 8 bis 10 puffernd wirken, beispielsweise Phosphate, Carbonate und/oder Borate. Die puffernden Salze können sowohl in wässriger
15 Lösung für die Fällungsreaktion vorgelegt werden als auch sich im Verlauf der Fällungsreaktion bilden.

Bei der Fällung der Kieselsäure aus den Alkalimetallsilikatlösungen mit Schwefelsäure hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die im Wirkstoffkonzentrat gewünschte Menge an Phosphat als wässrige Lösung vorzulegen und durch gleichzeitiges Zudosieren von Wasserglaslösung und Schwefelsäure eine Kieselsäurefällung zu bewirken.

25 Am Ende der Fällung kann die Dispersion auf den gewünschten pH-Wert im sauren, neutralen oder alkalischen Bereich eingestellt werden. Durch einen Überschuß an Mineralsäure sind pH-Werte um 1 erreichbar, ohne daß dies die Eignung der Dispersionen für alkalische Zweikomponentenreiniger beeinträchtigen würde.
30 Vorzugsweise werden die Dispersionen jedoch alkalisch auf pH-Werte von 8 bis 11 eingestellt, wozu wässrige Natronlauge oder Kalilauge, Natriumorthophosphat oder

35

Kaliumorthophosphat, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat und/oder Natriumsilicate oder Kaliumsilicate verwendet werden können.

05 Für die vorgesehene Verwendung der erfindungsgemäßen
Wirkstoffkonzentrate in alkalischen Zweikomponenten-
reinigern ist ein gewisser Gehalt an Buildersalzen
vorteilhaft, die bei der in-situ-Fällung entstehen
oder als Puffer zugesetzt werden. Unter Buildersalzen
10 werden dabei Salze verstanden, die die Reinigungswir-
kung der Tenside verstärken, beispielsweise Alkali-
metall-orthophosphate und/oder -polyphosphate, -car-
bonate, -borate und/oder -sulfate. Insbesondere kommen
hierfür Alkalimetallpolyphosphate, d.h. Alkalimetall-
15 pyrophosphat und/oder -tripolyphosphat, in Betracht.

Um eine gute Reinigungswirkung zu erzielen, ist es
außerdem zweckmäßig, der Kieselsäuredispersion Tenside
zuzusetzen. Für diesen Zweck sind anionische, nicht-
20 ionische und/oder amphotere Tenside geeignet. Im ein-
zelnen kommen Verbindungen wie Alkylbenzolsulfonate,
Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Anlagerungsproduk-
te von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalko-
hole, Fettamine und Alkylphenole sowie oberflächenak-
25 tive Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerisate in
Frage. Die Kettenlängen der Alkylreste liegen bei den
genannten Verbindungen im Bereich von 8 bis 20 C-At-
omen und im Fall der Alkylphenole im Bereich von 6 bis
18 C-Atomen. Weiterhin kommen als amphotere Tenside
30 Verbindungen wie Alkyldimethylammoniumbetaine mit 12
bis 18 C-Atomen im Alkylrest in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden
Erfindung kann die Fällung der Kieselsäuren aus Al-

05 kalimetallsilikatlösungen durch Mineralsäuren auch in Gegenwart der genannten Tenside erfolgen. Durch diese Verfahrensweise wird insbesondere die Stabilisierung von alkalischen niotensidhaltigen Dispersionen erleichtert.

10 Zusätzlich können die Kieselsäuredispersionen für die erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate auch Komplexbildner enthalten, wie z.B. Alkalimetallsalze der Nitriolotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Glucosäure, Citronensäure oder Phosphonsäuren (z.B. Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure und 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure).

15 Als Stabilisatoren werden Verbindungen verwendet, die die Sedimentation der Kieselsäure in den Dispersionen verhindern. Es werden z.B. Reinsubstanzen oder Gemische aus der Gruppe Pflanzengummi, d.h. Xanthan, und der Copolymeren aus Polyalkylvinylethern und Carbon-
20 säureanhydriden verwendet, z.B. GANTREZ^R AN-Typen der Firma GAF-Corporation wie Copolymere aus Polymethylvinylethern und Maleinsäureanhydrid.

25 Das Wirkstoffkonzentrat B enthält 10 bis 26 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 22 Gew.-%, Kieselsäure, berechnet als SiO₂; 5 bis 27 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 13 bis 24 Gew.-%, Builder; 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis
30 8 Gew.-% Tenside; 0,2 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, Stabilisatoren; und 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, Komplexbildner.

35

Die alkalische Komponente A für die alkalischen Zweikomponentenreiniger besteht im wesentlichen aus Natronlauge bzw. Kalilauge. Als weitere Bestandteile können gegebenenfalls solche Verbindungen in Betracht
05 kommen, die mit den Bestandteilen der erfindungsgemäßen Kieselsäuredispersion-Komponente nicht verträglich sind, wie beispielsweise Ligninsulfonate. Die wässrige Alkalimetallhydroxidlösung wird für Zweikomponentenreiniger im Überschuß verwendet; darunter ist
10 eine solche Menge an Natronlauge oder Kalilauge zu verstehen, die ausreichend ist, um dem Zweikomponentenreiniger-Konzentrat nach der Zusammengabe der alkalischen und der erfindungsgemäßen Kieselsäuredispersions-Komponente einen pH-Wert größer als 11, vorzugsweise größer als 12 zu geben.
15

Zur Herstellung einer Zweikomponentenreinigerlösung werden die Wirkstoffkomponenten A und B in auf wenigstens 40°C erwärmtem Wasser vermischt, wobei die
20 Kieselsäure zu wasserlöslichen Silikaten umgesetzt wird. Dabei werden pH-Werte größer als 12 erreicht.

Der Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen, in situ gefällte Kieselsäure enthaltenden Wirkstoffkonzentrate B ist darin zu sehen, daß die Dispersionen
25 unter den Ansatzbedingungen eines Reinigerbades wesentlich besser löslich sind als aus dem Stand der Technik bekannte Dispersionen. Daneben bietet der Einsatz der in situ gefällten Kieselsäure größere Freiheiten bei der Formulierung der Wirkstoffkonzentrate
30 bezüglich der weiteren Komponenten. So wird beispielsweise die Verwendung alkalischer Salze als Builder ermöglicht. Im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Systemen kann außerdem bei der Zusammengabe
35

der beiden Komponenten für das Reinigungsbad ein Teil der Alkalimetall-Lauge eingespart werden, wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate schon auf einen pH-Wert von 8 bis 11 eingestellt wurden und damit eine Neutralisation stark saurer Komponenten mit großen Überschüssen an Alkalimetallhydroxiden nicht mehr erforderlich ist.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorgehensweise ist darin zu sehen, daß der zumindest für größere Substanzmengen verfahrenstechnisch aufwendige Schritt des Auswaschens der gefällten Kieselsäure, sowie die Schritte des Abtrennens von der Fällungslösung und des Trocknens der isolierten Kieselsäure überflüssig werden. Außerdem ist es als vorteilhaft anzusehen, daß höhere Salzgehalte weder die Stabilität der Kieselsäuredispersionen noch die Wirksamkeit der entstehenden Zweikomponentenreiniger beeinträchtigen.

Das Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Zu 8 l einer 2-%igen Dinatriumhydrogenphosphatlösung wurden bei 80°C mit Hilfe von zwei Dosierpumpen gleichzeitig 35 kg Natronwasserglas, das auf ein $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis von 3,3 und einen Gesamtfeststoffgehalt von 35 % eingestellt wurde, und 4,7 kg einer Mischung aus 98%iger Schwefelsäure und 85%iger Phosphorsäure im Gewichtsverhältnis 1 : 1 so zudosiert, daß der pH-Wert immer im Bereich von 8 bis 9 gehalten wurde. Der Suspension wurden 1,0 % Xanthan als Stabilisator, 2 % eines Additionsproduktes von 14 EO an

Nonylphenol und 1 % Alkylbenzolsulfonsäure zugesetzt. Die Dispersion wies einen pH-Wert von 8,5 auf. Durch Zugabe von 5 kg Natronwasserglas stieg der pH-Wert auf 10,4. Die Dispersion blieb dabei stabil.

05

Beispiel 2

Zu 8 l einer 10%igen Natriumtriphosphatlösung wurden bei 70°C gleichzeitig 40 kg Kaliwasserglas mit einem $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis von 2,1 und einem Gesamtstoffgehalt von 40 % und 6 kg 98%iger Schwefelsäure zudosiert, so daß ein pH-Wert zwischen 8 und 9 eingehalten wurde. Der Suspension wurden außerdem 1,5 % Xanthan als Stabilisator, 2 % eines Additionsproduktes von 14 EO an C_{12-18} -Fettalkohol und 1 % Alkylbenzolsulfonsäure zugesetzt.

10
15

Beispiel 3

In einem Rührbehälter wurden zu 5 l eines 2%igen Dinatriumhydrogenphosphatlösung 60 g Alkylbenzolsulfonsäure und 240 g Nonylphenol + 14 EO gegeben und auf 80°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig 3,8 kg einer Mischung aus 98%iger Schwefelsäure und 85%iger Phosphorsäure im Gewichtsverhältnis 5 : 1 und 40 kg Natronwasserglas mit einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis von 3,3 und einer Dichte von 1,35 g/cm³ so zudosiert, daß der pH-Wert im Bereich von 8,8 bis 9,2 gehalten wurde. Nach vollständiger Umsetzung bildete sich eine Dispersion mit einem pH-Wert von 9,1. Der Dispersion wurden 0,3 % eines Stabilisatorgemisches aus Xanthan und eines Copolymeren auf der Basis Polymethylvinylether/Maleinsäureanhydrid (GANTREZ^R AN 149) zugesetzt.

20
25
30

35

Beispiel 4

Das bessere Löseverhalten der in situ gefällten Kie-
selsäure gegenüber handelsüblichen Fällungskiesel-
säuren wird durch das folgende Beispiel erläutert:

In einem Reinigungsbad, das 5 % Natronlauge und 1 %
Kieselsäure enthielt, wurde bei 60°C eine vollständige
Auflösung der Kieselsäurearten

- | | |
|-------------------------------------|------------|
| a) in situ gefällte Kieselsäure | nach 4 min |
| (aus Beispiel 1, 3 Monate gelagert) | |
| b) Fällungskieselsäure FK 320 | nach 7 min |
| (Fa. DEGUSSA) | |

erreicht.

Beispiel 5

Der Vorteil der in situ gefällten Kieselsäure im Hin-
blick auf die gleichmäßige und stabile Verteilung von
Tensiden in flüssigen builderhaltigen Wirkstoffkonzent-
raten gegenüber Lösungen ohne Kieselsäure wird durch
den Vergleich von Lösungen und Dispersionen deutlich:

Wie die Wirkstoffkonzentrate a, b, c, d in Tabelle 1
zeigen, konnten in Gegenwart von Tensiden (hier z.B.
Nonylphenyl + 14 EO) nur begrenzte Builderkonzentra-
tionen gewählt werden, um eine bei Raumtemperatur ge-
rade noch stabile Lösung zu erhalten. Im Falle der
Dispersionen e und f dagegen waren Tenside auch bei
hohen Builderkonzentrationen homogen verteilbar und
über lange Zeit lagerstabil.

Wirkstoffkonzentrate:

- | | | | |
|----|----|---|---------------------|
| a) | 7 | % | Natriumsulfat |
| | 4 | % | Nonylphenol + 14 EO |
| 35 | 89 | % | Wasser |

| | | | | |
|----|----|------|---|------------------------------|
| | b) | 8 | % | Trinatriumphosphat |
| | | 5 | % | Nonylphenol + 14 EO |
| | | 87 | % | Wasser |
| | c) | 13 | % | Natriumsulfat |
| 05 | | 4 | % | Nonylphenol + 14 EO |
| | | 0,03 | % | Stabilisator (Xanthan) |
| | | Rest | | Wasser |
| | d) | 11 | % | Trinatriumphosphat |
| | | 5 | % | Nonylphenol + 14 EO |
| 10 | | 0,05 | % | Stabilisator (Xanthan) |
| | | Rest | | Wasser |
| | e) | 18 | % | in situ gefällte Kieselsäure |
| | | 4 | % | Nonylphenol + 14 EO |
| | | 13 | % | Natriumsulfat |
| 15 | | 1 | % | Dinatriumhydrogenphosphat |
| | | 0,03 | % | Stabilisator (Xanthan) |
| | | Rest | | Wasser |
| | f) | 20 | % | in situ gefällte Kieselsäure |
| | | 5 | % | Nonylphenol + 14 EO |
| 20 | | 11 | % | Trinatriumphosphat |
| | | 0,05 | % | Stabilisator (Xanthan) |
| | | Rest | | Wasser |

Tabelle 1

25

Wirkstoffkonzentrat Stabilität bei Raumtemperatur

| | | | |
|----|------------|----|--------------------------------------|
| | Lösung | a) | stabile Lösung, maximaler Salzgehalt |
| 30 | Lösung | b) | wie Lösung (a) |
| | Lösung | c) | Entmischung nach 2 h |
| | Lösung | d) | wie Lösung (c) |
| | Dispersion | e) | keine Entmischung nach 12 Monaten |
| 35 | Dispersion | f) | wie Dispersion (e) |

Beispiel 6

Der Vorteil der in situ gefällten Kieselsäure gegenüber herkömmlicher, durch saure Fällung hergestellter, handelsüblicher Kieselsäure in Hinblick auf eine gleichmäßige und stabile Verteilung von Tensiden in flüssigen builderhaltigen Wirkstoffkonzentraten wird durch den Vergleich der Dispersion (f) des Beispiels 5 mit der nachfolgend formulierten Dispersion deutlich:

20 % Fällungskieselsäure Degussa FK 320
5 % Nonylphenol + 14 EO
11 % Trinatriumphosphat
0,05 % Stabilisator
15 Rest Wasser

Diese Dispersion zeigte schon nach zwei Monaten eine meßbare Entmischung; an der Konzentratoberfläche schied sich sichtbar das Netzmittel ab.

Im Vergleich dazu war die Dispersion (f) des Beispiels 5 auch nach langer Lagerzeit (12 Monaten) noch homogen, und eine Entmischung wurde nicht beobachtet.

Beispiel 7Herstellung und Verwendung der Zweikomponentenreiniger

Befettete, drei Monate gelagerte, tiefgezogene Stahlteile wurden in einer mit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkomponente (B) hergestellten alkalischen Reinigerlösung (I) und im Vergleich dazu mit einer gleichartigen, aus pulvrigem Reiniger hergestellten alkalischen Reinigerlösung (II) entfettet.

Die Reinigerlösungen waren wie folgt zusammengesetzt:

Reinigerlösung I:

25 g/l Kieselsäuredispersion (siehe unten) und

50 g/l Natronlauge, 50%ig

05 Kieselsäuredispersion:

20 % SiO_2

10 % Na_3PO_4

6 % Nonylphenol + 14 EO

1 % Stabilisator (Xanthan)

10 Rest Wasser

Reinigerlösung II:

50 g/l eines pulverförmigen Reinigers folgender Zusammensetzung:

20 % Natriummetasilikat

15 5 % Na_3PO_4

25 % Ätznatron

47 % Soda und

3 % Nonylphenol + 14 EO

20 Die mit den angegebenen Komponenten hergestellten Reinigerlösungen (I) und (II) zeigten bei gleichen Wirkstoffkonzentrationen (50 g/l) bei 80°C einen Trübungspunkt von 62°C. Die Entfettungszeit betrug mit frisch hergestellter Reinigerlösung (I) 12 min, mit frisch hergestellter Reinigerlösung (II) 13 min.

25

Wie die nachfolgende Tabelle 2 zeigt, hatte die Lagerung der mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrat hergestellten Reinigerlösung (I) keinen Einfluß auf Entfettungszeit und Trübungspunkt des Reinigers. Hingegen veränderten sich diese Eigenschaften bei der Lösung, die mit dem pulverförmigen Reiniger hergestellt wurde, bei längerer Lagerzeit. Die darin enthaltenen Niotenside wurden in Gegenwart von Ätzalkalien und

30

35

Luftsauerstoff zu anionischen Tensiden abgebaut. Dieser Abbau der Niotenside war außerdem mit einer Verstärkung des Schaumvermögens verbunden, die sich insbesondere für spritzbare Reinigerlösungen störend auswirkte.

05

Tabelle 2

| Lösung | | Lagerzeit (Wochen) | | |
|--------|-----------------------|--------------------|----|----|
| | | 1 | 4 | 12 |
| I | Entfettungszeit (min) | 12 | 12 | 12 |
| | Trübungspunkt (°C) | 62 | 62 | 62 |
| II | Entfettungszeit (min) | 12 | 16 | 21 |
| | Trübungspunkt (°C) | 62 | 80 | 95 |

10

15

20

25

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 05 1. Wirkstoffkonzentrate B für aus zwei Komponenten A
und B bestehende alkalische Reiniger, deren eine Kom-
ponente A eine stark alkalische, überwiegend Alkali-
metallhydroxide enthaltende und im Überschuß einge-
setzte basische wässrige Lösung und deren andere Kom-
10 ponente B eine Kieselsäure und als weitere Zusätze
anionische, nichtionogene oder amphotere Tenside,
Buildersubstanzen, Stabilisatoren und gegebenenfalls
anorganische Mineralsäuren, Komplexbildner und/ oder
Konservierungsmittel enthaltende wässrige Dispersion
15 ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie als auf einem
pH-Wert im Bereich von 1 bis 11 eingestellte Wirk-
stoffkomponente eine durch Behandlung von Alkalime-
tallsilikatlösungen mit Mineralsäuren oder in wäss-
riger Lösung sauer reagierenden Gasen in situ gewonne-
20 ne und mit Tensiden und Stabilisatoren sowie gebe-
benenfalls mit anderen Buildersubstanzen versetzte Kie-
selsäuredispersion gegebenenfalls neben weiteren, in
Reinigerkonzentraten üblichen Mitteln enthalten.
- 25 2. Wirkstoffkonzentrate nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß sie eine aus Natriumsilikat- oder
Kaliumsilikatlösungen hergestellte Kieselsäuredisper-
sion enthalten.
- 30 3. Wirkstoffkonzentrate nach Anspruch 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß sie eine aus Natriumsilikat- oder
Kaliumsilikatlösungen mit einem $\text{SiO}_2\text{-}/\text{M}_2\text{O}$ -Verhältnis
(M = Na, K) im Bereich von 2 bis 3,5 hergestellte Kie-
selsäuredispersion enthalten.

35

- 05 4. Wirkstoffkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder Gemischen aus Schwefelsäure und Phosphorsäure im Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 gefällte Kieselsäuredispersion enthalten.
- 10 5. Wirkstoffkonzentrate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure im Verhältnis 1 : 1 gefällte Kieselsäuredispersionen enthalten.
- 15 6. Wirkstoffkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine durch Behandlung mit HCl, SO₂ und/oder CO₂ in wässriger Lösung gefällte Kieselsäuredispersion enthalten.
- 20 7. Wirkstoffkonzentrate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine durch Behandlung mit CO₂ in wässriger Lösung gefällte Kieselsäuredispersion enthalten.
- 25 8. Wirkstoffkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten.
- 30 9. Wirkstoffkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 11 eingestellt werden.
- 35 10. Wirkstoffkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie im pH-Wertbereich von 8 bis 10 puffernde Buildersalze enthalten.

11. Wirkstoffkonzentrate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkalimetallorthophosphate, Alkalimetallpolyphosphate, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallborate und/oder Alkalimetallsulfate, bevorzugt Alkalimetallpolyphosphate, enthalten.

12. Verfahren zur Herstellung von Wirkstoffkonzentrat
10 B für aus zwei Komponenten A und B bestehende alkalische Reiniger, deren eine Komponente A eine stark alkalische, überwiegend Alkalimetallhydroxide enthaltende und im Überschuß eingesetzte basische wässrige Lösung und deren andere Komponente B eine Kieselsäure und als weitere Zusätze anionische, nichtionogene oder amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Stabilisatoren
15 und gegebenenfalls anorganische Mineralsäuren, Komplexbildner und/oder Konservierungsmittel enthaltende wässrige Dispersion ist, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 20 a) Alkalimetallsilikatlösungen bei einem pH-Wert zwischen 8 und 11 mit Mineralsäuren oder in wässriger Lösung sauer reagierenden Gasen behandelt und
b) die dadurch erhaltenen Kieselsäuredispersionen mit Tensiden und Stabilisatoren sowie gegebenenfalls mit anderen Buildersubstanzen sowie
25 weiteren, in Reinigerkonzentrat üblichen Mitteln versetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung der Kieselsäuren aus den Alkalimetallsilikatlösungen in Gegenwart der Tenside
30 vornimmt.

14. Verfahren nach Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalimetallsilikatlösungen
35

konzentrierte Wasserglaslösungen mit einem SiO_2 -/ M_2O -Verhältnis (M = Alkalimetall) im Bereich von 2 bis 3,5 verwendet.

05 15. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäuren konzentrierte Mineralsäuren verwendet.

10 16. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder Gemische von Schwefelsäure und Phosphorsäure im Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 verwendet.

15 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure im Verhältnis 1 : 1 verwendet.

20 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von 98%iger Schwefelsäure und 85%iger Phosphorsäure im Gewichtsverhältnis 1 : 1 verwendet.

25 19. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als in wässriger Lösung sauer reagierende Gase Chlorwasserstoffgas, Schwefeldioxidgas und/oder Kohlendioxidgas verwendet.

30 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlendioxidgas verwendet.

35 21. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungsreaktion in Gegenwart von puffernden Buildersubstanzen, wie Alkalime-

tallorthophosphaten, Alkalimetallpolyphosphaten, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallboraten und/oder Alkalimetallsulfaten, bevorzugt in Gegenwart von Alkalimetallpolyphosphaten, durchführt.

05

22. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kieselsäuredispersionen anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside zusetzt.

10

23. Verwendung der Wirkstoffkonzentrate nach Ansprüchen 1 bis 11 in alkalischen Zweikomponentenreinigern zur Reinigung starrer Materialien, insbesondere Werkstücken aus Metall oder Glas.

15

20

25

30

35



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| D, X | DE-A-3 246 080 (HENKEL KGaA) * Seite 5, Zeilen 12-16, Beispiel 3, Ansprüche 1-7 * | 1, 4, 8-11 | C 11 D 3/08 C 11 D 3/12 |
| D, A | DE-A-1 467 605 (HENKEL & CIE) * Ansprüche 1, 2, 4 * | | |
| A | DE-A-2 806 161 (RHONE-POULENC INDUSTRIES, S.A.) * Ansprüche 1, 8 * | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) |
| | | | C 11 D 3/00 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort BERLIN | | Abschlußdatum der Recherche 05-05-1986 | |
| | | Prüfer SCHULTZE D | |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |