(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 817 398 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.02.2012 Patentblatt 2012/05

(21) Anmeldenummer: **05792155.3**

(22) Anmeldetag: **10.09.2005**

(51) Int Cl.:
C11D 1/62 *(2006.01)* ***C11D 3/37*** *(2006.01)*
C23G 1/06 *(2006.01)* ***C23G 1/18*** *(2006.01)*
C23G 1/26 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/009768

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/058570 (08.06.2006 Gazette 2006/23)

(54) **METALLREINIGER MIT POLYETHYLENIMIN**

METAL CLEANER CONTAINING POLYETHYLENIMINE

PRODUIT NETTOYANT POUR METAUX CONTENANT UN POLYETHYLENE IMINE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **29.11.2004 DE 102004057623**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.08.2007 Patentblatt 2007/33

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **STEDRY, Bernd**
  47906 Kempen (DE)
- **HEINZE, Andreas**
  40764 Langenfeld (DE)
- **OPITZ, Werner**
  40764 Langenfeld (DE)
- **REHM, Gerhard**
  75223 Niefern-Öschelbronn (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-95/03389
DE-A1- 2 414 924
US-A- 5 904 735
US-A1- 2003 004 075

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 817 398 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung metallischer, Oberflächen under verwendung sogenannter Industriereiniger, insbesondere sogenannter Neutralreiniger dar. Aufgrund seiner besonderen Kombination aus Niotensiden oder Glykolether und Polyethylenimin ist der Reiniger im erfindungsgemäßen Verfahren schaumarm und kann daher bevorzugt als Spritzreiniger im gesamten anwendungstechnisch relevanten Temperaturbereich von etwa 15 bis etwa 80 °C eingesetzt werden. Weiterhin ist der Reiniger im erfindungsgemäßen Verfahren demulgierend und daher leicht aufarbeitbar.

[0002] Industriereiniger werden hauptsächlich in der Automobilindustrie sowie deren Zulieferindustrien zur Reinigung und Passivierung vorwiegend in Spritzreinigungsanlagen verwendet. Sie eignen sich zur Zwischen- und Endreinigung spanlos sowie spangebend bearbeiteter Teile in Aggregate- und Montagewerken. Praktisch alle relevanten Materialien, wie Eisen und Stahl, Aluminium, Silumin, Kupfer, Messing, Zink und Kunststoffe, können behandelt werden und die Mehrzahl aller Kontaminationen auf organischer oder anorganischer Basis, wie Kühlschmierstoffe, Rostschutzöle, Bearbeitungsöle, Ziehhilfsmittel, Pigmente und leichter Metallabrieb, können entfernt werden. Derartige Reinigungsmittel können auch in üblichen Tauchverfahren Anwendung finden, jedoch ist deren Anwendung im Spritzverfahren üblicherweise bevorzugt.

[0003] Aus US 5 904 735 sind Waschmittelformulierungen (offensichtlich zur Textilwäsche) bekannt, die Tenside, Builder, Enzyme und 0,001 bis 5 Gew.-% Polyethylenimin enthalten. (Polyethylenimin wird im weiteren als PEI abgekürzt.) Die Verwendung von PEI in einem derartigen Waschmittel wird damit begründet, dass sich hierdurch die fleckentfernende Wirkung bleichmittelfreier Waschmittel verbessern lässt. Als Tenside kommt die gesamte Tensidpalette aus anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden, zwitterionischen Tensiden, ampholytischen Tensiden, kationischen Tensiden sowie deren Mischung in Betracht.

[0004] Das Dokument WO 95/03389 beschreibt ein Reinigungsmittel für technische Anwendungen, dessen besonderer Vorteil darin liegt, dass wenig polare Kunststoffoberflächen gut benetzt werden. Dies wird im wesentlichen durch die Verwendung von bestimmten Aminosäuren bewirkt. Zusätzlich enthält dieses Mittel nichtionische Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der ethoxilierten und/oder der ethoxilierten und propoxilierten Fettalkohole.

[0005] Bei vielen technischen Anwendungen ist es wünschenswert, dass die Reinigerlösung demulgierende Eigenschaften aufweist. Dies bedeutet, dass ölige Verunreinigungen von den zu entfettenden Flächen zwar sehr leicht abgelöst werden, dass diese Verunreinigungen jedoch in der wässrigen Reinigerlösung keine stabile Emulsion bilden, sondern - bei der Arbeitstemperatur oder gegebenenfalls nach Temperaturanpassung und/oder Verdünnung - als ölige Phase auf dem wässrigen Reiniger aufschwimmen. Die Ölphase kann dann leicht von der Reinigerlösung abgezogen werden, so dass sich die Standzeit des Reinigerbades beträchtlich verlängern lässt. Diese Eigenschaft ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders gewünscht. Auch Reinigerlösungen gemäß dem zitierten Dokument WO 95/03389 können diese Eigenschaft haben, wenn sie kationische Tenside, Betaine und/oder kationisch modifizierte Polymere in Mengen zwischen 0,01 und 3 Gew.-% enthalten. In diesem Dokument sind eine ganze Reihe derartiger kationischer oder zwitterionischer Verbindungen genannt, die für diesen Zweck eingesetzt werden können. Unter anderem werden protoniertes PEI oder methyliertes PEI genannt. Dabei sollen diese Polymere vergleichsweise hohe Molmassen im Bereich von 50 000 bis 50 000 000, vorzugsweise zwischen 75 000 und 5 000 000 aufweisen.

[0006] Die Offenlegungsschrift DE-A-2414924 beschreibt saure wässrige Reinigungsmittel enthaltend protoniertes Polyethylenimin, Dodecylpyridiniumchlorid und Dipropylenglykol für die Reinigung von Metallen.

[0007] Die Offenlegungsschrift US-A-20030004075 beschreibt wässrige Reinigungsmittel enthaltend Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht (MG) von 10.000 und Dipropylenglykolmonomethylether zum Abwaschen von bei der Herstellung von elektronischen Schaltungen auf Silizium-Wafern zurückbleibenen Photoresist-Rückständen.

[0008] Aus EP-A-116 151 ist ein Verfahren zur Regenerierung von wässrigen Entfettungs- und Reinigungslösungen bekannt, bei dem man zur Emulsionsspaltung den gebrauchten und ölbeladenen Reinigerlösungen kationische Tenside oder kationisch modifizierte Polymere zusetzt. Diese sollen eine Spaltung der im Wasser vorliegenden Emulsionen bewirken. Die hier angegebene Auswahlliste für kationische Demulgatoren enthält u.a. protoniertes PEI. Auch diese sollen Molmassen aufweisen, wie sie in der vorstehend zitierten WO-Schrift angegeben sind. Nach dieser Lehre ist also das PEI nicht von vornherein in der Reinigungslösung und damit während des eigentlichen Reinigungsprozesses anwesend, sondern wird in einem getrennten Schritt zur Aufarbeitung der gebrauchten Reinigungslösung zugesetzt.

[0009] Aus WO 98/55578 sind schaumarme Reinigungsmittel für die technische Reinigung harter Oberflächen bekannt, die anstelle der sonst üblichen anionischen oder nichtionischen Tenside Glykolether der allgemeinen Formel R-O-(CH_2-$CH(CH_3)$-O_n-H enthalten, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten. Zusätzlich enthält das hier beschriebene Reinigungsmittel Kationtenside, wobei das Gewichtsverhältnis der Glykolether zu den Kationtensiden zwischen 8 : 1 und 100 : 1 liegt. Ein Zusatz von PEI wird hier nicht erwähnt.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Reinigungsverfahren für metallische Oberflächen zur Verfügung zu stellen, die beispielsweise zum Korrosionsschutz oder aus vorhergegangenen Bearbeitungs-

schritten wie beispielsweise einer Umformung oder einer spanabhebenden Metallbearbeitung mit Ölen und/oder Fetten verschmutzt sind. Dieses Reinigungsmittel soll in der Anwendung ausreichend schaumarm sein, um in Spritzverfahren eingesetzt zu werden, und gleichzeitig die weiter oben beschriebenen demulgierenden Eigenschaften aufweisen. Dabei muss Schaumarmut auch dann noch gewährleistet sein, wenn an den zu reinigenden Teilen Verunreinigungen anhaften, die schaumgebende Komponenten enthalten. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn die Teile mit Resten von Kühlschmierstoff-Emulsionen verunreinigt sind, die Emulgatoren enthalten. Weiterhin muss während der Reinigung trotz der eingeschleppten Emulgatoren die demulgierenden Eigenschaften beibehalten werden. Da bei der Reinigung von Teilen Reste sehr unterschiedlicher Kühlschmierstoff-Emulsionen in die Reinigungslösung eingetragen werden können, müssen Schaumarmut und demulgierende Wirkung zuverlässig gegenüber einem breiten Spektrum emulgatorhaltiger Kühlschmierstoffe aufrecht erhalten werden. Weiterhin sollen die Komponenten des Reinigungsmittels möglichst wenige potentiell korrosiv wirkende Ionen (insbesondere Chloridionen) enthalten.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von mit Ölen und/oder Fetten verschmutzten metallischen Oberflächen, bei dem die Öberflächen mit einer wässrigen Reinigungslösung in kontakt gebracht werden, die

a) Wasser,
b) Glykolether der allgemeinen Formel

$$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O)_n\text{-}H,$$

wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten

und/oder nichtionische Tenside
sowie

c) Polyethylenimin enthält, wobei das polyethylenimin weder protonisiert noch quarternisiert noch alkoxyliert ist und eine mittlere Molmasse aufweist, die größer ist als 1.200 und kleiner ist als 50.000.

[0012] Als reinigungsaktive Komponente b) kann die Reinigungslösung also entweder die genannten Glykolether oder nichtionische Tenside oder eine Mischung hiervon enthalten. Sofern Glykol ether eingesetzt werden sollen, sind hierfür die selben Glykolether geeignet, die in dem zitierten Dokument WO 98/55578 näher charakterisiert sind. Demnach sind Glykolether bevorzugt, bei denen n eine Zahl im Bereich von 1 bis 3 bedeutet. Beispiele hierfür sind: Tripropylenglykolmonoethylether, Dipropylenglykol-n-butylether, Tripropylenglykol-n-butylether und Propylenglykol-Phenylether. Bevorzugt werden Tripropylenglykolmonomethylether und Tripropylenglykol-n-butylether.

[0013] Setzt man als Komponente b) nichtionische Tenside ein, so verwendet man vorzugsweise Ethoxylate, Propoxylate und/oder Ethoxylate/Propoxylate von Fettalkoholen. Fettalkohole sind Alkylalkohole mit 6 bis 22, insbesondere mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest. Die Alkylreste sind vorzugsweise linear, können jedoch auch verzweigt sein. Sie können gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Dabei können Fettalkoholalkoxylate mit nur einem einzigen Alkylrest verwendet werden oder solche mit unterschiedlichen Alkylresten, wie sie von den Fettsäuren in natürlich vorkommenden pflanzlichen oder tierischen Fetten und Ölen abgeleitet sind. Der Alkoxylierungsgrad liegt in der Regel im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 20. Bevorzugt werden Propoxylate von Fettalkoholen, bei denen mindestens 50 % der Alkylreste einen ein- oder mehrfach umgesättigten Alkylrest mit 18 C-Atomen darstellt. Vorzugsweise stellen mindestens 50 % der Alkylreste Oleylreste dar. Besonders bevorzugt sind Propoxylate von Fettalkoholen, bei denen mindestens 80 % der Alkylreste Oleylreste darstellen. Der Propoxylierungsgrad kann zwischen etwa 1,5 und etwa 6 liegen, vorzugsweise zwischen 1,5 und 3.

[0014] Die Komponente c), Polyethylenimin, ist von unterschiedlichen Herstellern unter verschiedenenen Markennamen kommerziell erhältlich. Eine Übersicht über Markennamen und Lieferquellen sowie eine nähere Beschreibung von Polyethylenimin kann dem zitierten Dokument US 5 904 735, Spalte 16, Zeile 49 bis Spalte 18, Zeile 19 entnommen werden. Hierauf wird an dieser Stelle explizit verwiesen. Demnach sind Polyethylenimine sehr unterschiedlicher Molmassen bekannt, die zwischen etwa 100 und etwa 5 000 000 liegen können. Die Molmassen sind durch Gelpermeationschromatografie bestimmbar. Wie an der genannten Stelle dargelegt, kann Polyethylenimin linear oder verzweigt sein.

[0015] Die Anwesenheit geringer Mengen an Kationtensiden d) kann sich die demulgierende Wirkung von PEI verbessern. Durch Zusatz geringer Mengen Kationtensid (in wesentlich geringerer Menge als die vorliegende Menge an PEI) erhält man also eine zuverlässigere demulgierende Wirkung gegenüber einem breiten Spektrum an Emulgatoren, die beispielsweise über Kühlschmierstoffe in die Reinigungslösung eingeschleppt werden können. Als Kationtenside kommen beispielsweise quaternäre organische Ammoniumverbindungen in Betracht, die mindestens einen Alkylrest mit mindestens 10 C-Atomen aufweisen. Als Gegenionen kommen beispielsweise Chloridionen oder vorzugsweise Carboxylationen wie beispielsweise Propionationen in Betracht. Die positive Ladung am Stickstoffatom kann nicht nur

durch eine Quaternisierung mit 4 Alkylresten, sondern auch durch Protonisierung eines tertiären Amins bewirkt werden. Als Kationtensid ist beispielsweise Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid oder N,N-Didecyl-N-methyl-poly(oxyethyl) ammoniumpropionat geeignet. Außerdem wurde beobachtet, dass bei Einsatz in Spritzverfahren bei Drücken >5 bar der Eintrag von Luft in das Reinigungsmedium bei Anwesenheit der Kationtenside deutlich geringer ist. In der Praxis bedeutet dies die Vermeidung eines unerwünschten Druckabfalls, der zu einer geringeren Reinigungsleistung bzw. zu Schäden an der Pumpe der Waschanlage führen kann.

[0016] . Es hat sich gezeigt, dass PEI mit einer sehr geringen oder sehr hohen Molmasse (bestimmbar durch Gelpermeationschromatografie) gegenüber einer geringeren Anzahl eingeschleppter Kühtschmierstoff-Typen demulgierend wirkt als PEI einer Molmasse im Bereich zwischen etwa 1 200 und weniger als 50 000. Um eine breite Anwendbarkeit des Reinigungsmittelkonzentrats zu gewährleisten, ist es bevorzugt, dass das Polyethylenimin c) eine mittlere Molmasse aufweist, die größer ist als 2000, und die kleiner ist als 35 000. Insbesondere kann die Molmasse im Bereich von 5000 bis 25 000 liegen.

[0017] Das PEI ist zumindest in der Form, in der es mit den anderen Wirkstoffen des Reinigungsmittelkonzentrats vermischt wird, überhaupt nicht protoniert, quaternisiert oder alkoxyliert . Bei einer Alkoxylierung wäre eine verschlechterte demulgierende Wirkung zu erwarten. Eine Protonierung oder eine Quaternisierung, d. h. eine Überführung in einen kationischen Zustand, ist für die demulgierende Wirkung nicht erforderlich. Durch den Verzicht auf Protonierung oder Quaternisierung vermeidet man, dass dann auch die entsprechenden Anionen in das Reinigungsmittelkonzentrat und damit in die Reinigungslösung gelangen. Hierdurch wird zum einen eine unnötige Salzbelastung der Reinigungslösung vermieden. Zum anderen reduziert man die Korrosivität der Reinigungslösung, die durch die Gegenionen des kationisch modifizierten PEI hervorgerufen werden kann.

[0018] Vorzugsweise enthält die Reinigungslösung zusätzlich Korrosionsinhibitoren. Als Korrosionsinhibitoren können beispielsweise Alkanolamine eingesetzt werden. Dabei verwendet man vorzugsweise Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin oder Mischungen hiervon. Dialkanolamine wären aufgrund ihrer hervorragenden Korrosionsschutzwirkung ebenfalls einsetzbar. Aus toxikologischen Gründen (Gefahr der Nitrosaminbildung) vermeidet man heutzutage jedoch den Einsatz von Dialkanolaminen.

[0019] Weiterhin können die Korrosionsinhibitoren ausgewählt sein aus verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen und/oder aus aromatischen Carbonsäuren mit 7 bis 10 C-Atomen. Bei den angestrebten üblichen pH-Werten der sogenannten Neutralreiniger, die im Bereich von etwa 6,5 bis etwa 9 liegen, liegen die Carbonsäuren weitgehend als Anionen vor. Als Gegenionen, mit denen die Säuren neutralisiert sein können, können beispielsweise Alkalimetällionen wie insbesondere Natrium- oder Kaliumionen, vorzugsweise jedoch die Kationen der vorstehend aufgeführten Alkanolamine eingesetzt werden.

[0020] Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, Ethylhexansäure, Heptansäure, Isononansäure und Benzoesäure oder deren Derivate, insbesondere 3-Nitrobenzoesäure oder 4-Hydroxybenzoesäure.

[0021] Als weitere Hilfs- oder Wirkstoffe kann die Reinigungslösung enthalten: Buildersubstanzen wie beispielsweise Alkalimetallorthophosphate, -polyphosphate, -silicate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -gluconate. Diese Buildersubstanzen haben teilweise auch komplexierende Eigenschaften und wirken dadurch wasserenthärtend. Anstelle hiervon oder zusätzlich hierzu können stärkere Komplexbildner wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure eingesetzt werden. Ethylendiamintetraacetate und Nitrilotriacetate können ebenfalls eingesetzt werden, jedoch gegebenenfalls zu Problemen bei der Abwasserbehandlung führen. Um die Reinigunglösungen gegen Verkeimung zu schützen, können erwünschtenfalls Biozide zugesetzt werden.

[0022] . Prinzipiell wäre es möglich, die Reinigungslösung durch Auflösen der einzelnen Wirkkomponenten in Wasser im erforderlichen Konzentrationsbereich herzustellen. Im betroffenen Industriebereich ist es jedoch üblich, daß der Hersteller Konzentrate liefert, die alle-Wirkstoffe im erforderlichen Mengenverhältnis enthalten und aus denen der Anwender durch einfaches Verdünnen mit Wasser die anwendungsfertige Reinigungslösung herstellen kann. Dabei werden die Konzentrate üblicherweise so eingestellt, daß sie als etwa 0,5 bis etwa 5 gew.-%ige wäßrige Lösung zum Einsatz kommen, d. h. daß sie zur Anwendung mit Wasser im Verhältnis von etwa 1 : 200 bis etwa 1 : 20 verdünnt werden (d.f. man verdünnt 0,5 bis 5 Gew.-Teile Konzentrat mit 99,5 bis 95 Gew.-Teilen Wasser).

[0023] Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren eine Reinigungslösung verwendet, in der die einzelnen Bestandteile in folgenden Konzentrationsbereichen vorliegen:

Nichtionische Tenside b): 0,002 bis 0,25 Gew.-%;
Glykolether b): 0,002 bis 4 Gew.-%;
Polyethylenimin c): 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%.

[0024] Sind Kationtenside vorhanden, liegen diese vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,00005 bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,0002 bis 0,025 Gew.-% vor. Fakultativ zu verwendende Korrosionsinhibitoren haben vorzugsweise Konzentrationen im Bereich von 0,025 bis 2 Gew.-%.

[0025] In dem erfindungsgemäßen Verfahren bringt man die Oberflächen mit der wässrigen Reinigungslösung durch

Eintauchen oder vorzugsweise durch Besprühen in Kontakt. Die wässrige Reinigungslösung weist dabei vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von etwa 15 bis etwa 80 °C und insbesondere im Bereich von etwa 40 bis etwa 70 °C auf.

[0026] besondere wird das erfindungsgemäße Verfähren zur Entfettung von Metallteilen in Spritzanlagen eingesetzt wobei hierfür eine Temperatur im Bereich von etwa 15 bis etwa 80°C und insbesondere im Bereich von etwa 40 bis etwa 70 °C eingestellt wird.

[0027] Aufgrund der demulgierenden Eigenschaften der Reinigungslösung schwimmt Öl oder Fett auf der Reinigungslösung auf, insbesondere wenn man entweder den Reinigungsvorgang unterbricht oder wenn man eine Beruhigungszone mit geringer Turbulenz vorsieht, in der sich Öl oder Fett von der wässrigen Reinigungslösung abtrennen kann. Das aufschwimmende Öl oder Fett wird kontinuierlich oder diskontinuierlich entfernt, so dass die so aufbereitete Reinigungslösung weiterhin zum Reinigen eingesetzt werden kann.

Ausführungsbeispiele

[0028] Zwei unterschiedliche Basiskonzentrate wurden für die einzelnen Testreihen mit unterschiedlichen Mengen PEI mit unterschiedlicher Molmasse versetzt und auf Anwendungskonzentration mit Wasser verdünnt. (alle Konzentrationsangaben in Gew.-%; "VE Wasser" bedeutet: vollentsalztes Wasser; EO = Ethylenoxid; PO = Propylenoxid)

Reiniger 1: (Konzentrat)

[0029]

12,0	Monoethanolamin
24,0	Triethanolamin
14,0	Isononansäure
3,0	C_{12}/C_{14}-Fettalkohol x 3 EO x 6 PO
ad 100	VE-Wasser

Reiniger 2 (Konzentrat)

[0030]

4,0	Borsäure
0,4	Glycerin
9,0	Caprylsäure
14,5	Monoethanolamin
0,2	Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (Na-Salz)
3,5	Fettalkoholpolyglykolether (Dehypon^R LT 104,Fa. Cognis)
1,7	Octylpolyglykolether (Dehydol^R KE 2265, Fa. Cognis)
ad 100	VE-Wasser

[0031] Als Polyethylenimine wurden verwendet:

Molmasse:	800
Molmasse:	1300
Molmasse:	2000
Molmasse:	5000
Molmasse:	25000
Molmasse:	750000

[0032] Die in den Beispielen angegebenen Zusatzmengen von PEI zu den Reinigern (Konzentraten) bezeichnen stets die zugegebene Menge einer 50 Gew.-%igen wässrigen PEI-Lösung. Die tatsächlichen PEI-Konzentrationen in den Reinigern sind dann die Hälfte hiervon. Beispiele mit PEI mit einer Molmasse von 800 oder 750 000 fallen nicht in den beanspruchten Bereich.

Teil 1: Reinigungsversuche.

[0033] Stahlbleche (Größe: 2,5 x 10 cm) der Qualität RR 1405 werden einseitig mit 200 µl einer öligen Verschmutzung (Schmutz a und b, siehe unten) beschichtet. Die Ölbelegung wird im Trockenschrank 1 h bei 60 °C gealtert. Anschließend werden die Bleche im Spritzverfahren bei 65 °C, 30 s und 1,5 bar mit der Reinigerlösung beaufschlagt und mit vollentsalztem Wasser gespült. Nach dem Trocknen wird der Rückstand auf dem Blech im Sauerstoffstrom bei 700°C oxidiert und mittels CO_2-Detektion der oxidierte Kohlenstoff bestimmt und hieraus im Vergleich zum Blindwert die Reinigungsleistung in % bestimmt. Parameter:

Schmutz a:

71.28 % Mineralöl, NYNAS T 400
9.00 % Di-tert-dodecylpolysulfid
9.00 % Fettsäure-dipentaerythritester
0.45 % Montanwachs teilverseift
0.27 % Polyethylen
10.00% Polyisobutylen

Dieses Produkt wird mit Petrolether 80-110° C verdünnt, so dass eine 15% ige Mischung entsteht.
Auftrag: 2625 mg/m^2 organischer Kohlenstoff (nach Alterung)
Schmutz b:

20 % Caprylsäure/Caprinsäure-Triglycerid (Myritol^R 318, Fa. Cognis
40 % Praffinöl (Enerpar^R 3036, BP)
40 % Petrolether 80 / 110° C

[0034] Diese Mischung wird nochmals mit Petrolether 80-110° C im Verhältnis 1:1 verdünnt Auftrag: 5900 mg/m^2 organischer Kohlenstoff (nach Alterung)

[0035] Reinigerlösung: Zum Reiniger 1 (Konzentrat) wurde jeweils 1 Gew.-% der in der Tabelle 1 angegebenen PEI-Typen gegeben und der Reiniger mit einer Konzentration von 20 g/l in Wasser angesetzt, um die Reinigerlösung zu erhalten.

[0036] Badbelastung: Die Reinigerlösung wird vor dem Reinigungsprozess mit 3 g/l Öl (Mischung zu gleichen Teilen aus Anticorit^R RP 4107S von Fuchs, Enerpar^R 3036 von BP und Myritol^R 318 von Cognis) belastet, indem diese Ölmischung 2 min mit einem Ultra Turrax bei 20.000 Umdrehungen pro Minute dem Reinigerbad untergemischt wird.

Tabelle 1: Reinigungsergebnisse

PEI - Typ Molmasse	Schmutz	Rückstand [mg/m^2 org. C]	Reinigungsleistung
ohne (Vergleich)	b	35	99,4%
ohne (Vergleich)	a	74	97,2%
800	b	41	99,3%
800	a	87	96,7%
1300	b	44	99,3%
1300	a	80	97,0%
2000	b	26	99,6%
2000	a	41	98,4%
5000	b	39	99,3%
5000	a	53	98,0%
25000	b	48	99,2%

(fortgesetzt)

PEI - Typ Molmasse	Schmutz	Rückstand [mg/m^2 org. C]	Reinigungsleistung
25000	a	46	98,3%
750000	b	53	99,1%
750000	a	117	95,5%

[0037] Der Versuch zeigt wie erwartet, dass der Zusatz von PEI die Reinigungsleistung nicht verschlechtert.

Teil 2: Demulgierungsversuche bei Zusatz von ölhaltigen Kühlschmierstoffemulsionen

[0038] Die demulgierende Wirkung wurde überprüft, indem die Reinigerlösungen mit verschiedenen kommerziellen ölhaltigen Kühlschmierstoffemulsionen unterschiedlicher Hersteller versetzt wurden. Die Kühlschmierstoffe und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gelistet.

[0039] In die Reiniger (Konzentrat) wurde eine entsprechende Menge (s. Tabelle) PEI konfektioniert. 20 g des mit PEI versetzten Reinigerkonzentrats wurden zu 1 Liter mit Leitungswasser aufgefüllt. Zu 200 ml dieser Lösung wurden unter Rühren (ca. 500 Umdrehungen pro Minute) bei Umgebungstemperatur 20 ml einer 5%igen Kühlschmierstoffemulsion (angesetzt in Leitungswasser) innerhalb von 5 Sekunden zugegeben und die Stabilität der Emulsion nach weiteren 10 Minuten Rühren beurteilt. Eine Demulgierung tritt ein, wenn die Emulsionströpfchen agglomerieren und beginnen, sich nach Abstellen des Rührers an der Oberfläche abzuscheiden.

Tabelle 2: Demulgierungsergebnisse

Reiniger	Kühlschmierstoff-Emulsion	Spalter (PEI mit Molmasse:)	Konz. PEI im Reiniger (Gew.-%)	Spaltung
1	Alusol BA 370	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Alusol BA 370	800	2	Ja
1	Alusol BA 370	5000	1	Ja
1	Alusol BA 370	5000	2	Ja
1	Alusol BA 370	1300	2	Ja
1	Alusol BA 370	2000	2	Ja
1	Alusol BA 370	25000	1	Ja
1	Alusol BA 370	25000	2	Ja
1	Alusol BA 370	750000	1	Ja
1	Alusol BA 370	750000	2	Ja
Das vorstehende Beispiel zeigt einen leicht spaltbaren Kühlsschmierstoff, dessen Emulsion in der Reinigerlösung von allen PEI-Typen bei maximal 2 % im Reiniger-Konzentrat gespalten wird.				
1	Alusol DC 792	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Alusol DC 792	5000	1	Nein
1	Alusol DC 792	5000	2	Ja
1	Alusol DC 792	1300	4	Nein
1	Alusol DC 792	2000	2	Nein
1	Alusol DC 792	2000	4	Ja
1	Alusol DC 792	25000	1	Nein
1	Alusol DC 792	750000	1	Nein
1	Alusol DC 792	750000	2	Ja

(fortgesetzt)

Reiniger	Kühlschmierstoff-Emulsion	Spalter (PEI mit Molmasse:)	Konz. PEI im Reiniger (Gew.-%)	Spaltung
Im vorstehenden Beispiel spaltet PEI mit Molmasse 1300 auch bei 4 % im Konzentrat noch nicht. Molmasse 2000 führt zur Spaltung bei 4 %, Molmassen 5000 und 750000 bereits bei 2 %.				
1	Multan 21-60	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Multan 21-60	5000	1	Nein
1	Multan 21-60	5000	2	Ja
1	Multan 21-60	1300	4	Nein
1	Multan 21-60	2000	2	Nein
1	Multan 21-60	2000	4	Ja
1	Multan 21-60	25000	1	Nein
1	Multan 21-60	750000	1	Nein
1	Multan 21-60	750000	2	Ja
Im vorstehenden Beispiel spaltet PEI mit Molmasse 1300 auch bei 4 % im Konzentrat noch nicht. Molmasse 2000 führt zur Spaltung bei 4 %, Molmassen 5000 und 750000 bereits bei 2 %.				
1	Multan 97-10 D	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Multan 97-10 D	5000	1	Nein
1	Multan 97-10 D	5000	2	Ja
1	Multan 97-10 D	1300	4	Nein
1	Multan 97-10 D	2000	2	Nein
1	Multan 97-10 D	2000	4	Ja
1	Multan 97-10 D	25000	1	Ja
1	Multan 97-10 D	750000	1	Ja
1	Multan 97-10 D	750000	2	Ja
Im vorstehenden Fall wird die Emulsion mit PEI der Molmasse 1300 auch bei 4 % im Reinigerkonzentrat noch nicht gespalten. Bei Molmasse 2000 tritt Spaltung bei 4 % ein, bei Molmasse 5000 bereits bei 2 %. Bei Molmasse 25000 genügt 1 %, während bei Molmasse 750000 wieder 2 % erforderlich sind.				
2	Alusol BA 370	ohne (Vergleich)	0	Nein
2	Alusol BA 370	800	2	Nein
2	Alusol BA 370	5000	1	Ja
2	Alusol BA 370	1300	2	Nein
2	Alusol BA 370	2000	2	Nein
2	Alusol BA 370	25000	1	Ja
2	Alusol BA 370	750000	1	Ja
Im vorstehenden Beispiel spalten PEI-Typen mit Molmassen von 2000 und darunter bei 2 % im Konzentrat noch nicht, während Momassen von 5000 und darüber bereits bei 1 % zur Spaltung führen.				
2	Multan 21-60	5000	2	Nein
2	Multan 21-60	5000	4	Ja
2	Multan 21-60	2000	4	Nein
2	Multan 21-60	25000	1	Nein
2	Multan 21-60	25000	2	Ja

(fortgesetzt)

Reiniger	Kühlschmierstoff-Emulsion	Spalter (PEI mit Molmasse:)	Konz. PEI im Reiniger (Gew.-%)	Spaltung
2	Multan 21-60	750000	1	Nein
2	Multan 21-60	750000	2	Nein
2	Multan 21-60	750000	4	Ja
Im vorstehenden Beispiel spaltet PEI mit Molmasse 2000 auch bei 4 % im Konzentrat noch nicht. Bei Molmassen von 5000 einerseits und 750000 andererseits sind zur Spaltung 4 % erforderlich, während bei Molmasse 25000 2 % im Konzentrat ausreichen.				
2	Multan 71-10 SK	ohne (Vergleich)	0	Nein
2	Multan 71-10 SK	5000	1	Ja
2	Multan 71-10 SK	2000	2	Nein
2	Multan 71-10 SK	2000	4	Ja
2	Multan 71-10 SK	25000	1	Ja
2	Multan 71-10 SK	750000	1	Ja
Im vorstehenden Beispiel spalten PEI-Typen mit Molmassen von 5000 und darüber bereits bei 1 % im Konzentrat. Bei Molmasse 2000 sind 4 % erforderlich.				
2	Multan 77-70	5000	1	Nein
2	Multan 77-70	5000	2	Ja
2	Multan 77-70	2000	2	Nein
2	Multan 77-70	2000	4	Ja
2	Multan 77-70	25000	1	Nein
2	Multan 77-70	25000	2	Ja
2	Multan 77-70	750000	2	Nein
2	Multan 77-70	750000	4	Ja
Im vorstehenden Beispiel werden zur Spaltung bei einer PEI-Molmasse von 2000 4 % im Konzentrat benötigt, bei Molmassen von 5000 und 25000 genügen 2 %, während bei 750000 wieder 4 % erforderlich sind.				
2	Multan 97-10 D	5000	2	Ja
2	Multan 97-10 D	2000	4	Nein
2	Multan 97-10 D	25000	1	Ja
2	Multan 97-10 D	750000	2	Nein
2	Multan 97-10 D	750000	4	Ja
Im vorstehenden Beispiel erfolgt bei einer PEI-Molmasse von 2000 auch bei 4 % im Konzentrat noch keine Spaltung. Bei einer Molmassen von 5000 erfolgt Spaltung bei 2 %, bei Molmasse 25000 bereits bei 1 %, während bei 750000 wieder 4 % erforderlich sind.				

Teil 3: Entschäumende Wirkung

[0040] Die PEI wurden in Reiniger 2 mit den in Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen (Gew.-% im Reiniger = Konzentrat) gegeben. Von dem erhaltenen Reinigerkonzentrat wird eine Lösung von 20 g/l in vollentsalztem Wasser angesetzt. Dieser Lösung werden 1 % und 5 % einer 20 Gew.-%igen Kühlschmierstoffemulsion (angesetzt in vollentsalztem Wasser) zugesetzt, um eine Eintrag von Kühlschmierstoff ("KSS") zu simulieren. 100 ml der so erhaltenen Lösung wurden in einem 250 ml Schüttelzylinder auf 50°C erwärmt. Die Lösung wird 10 mal kräftig von Hand geschüttelt und die Schaumhöhe sofort, nach 30 Sekunden und nach 60 Sekunden abgelesen.

Tabelle 3: Schaumdämpfende Wirkung

PEI (Molmasse)	% PEI	Kühlschmierstoff	Menge KSS (% der Emulsion)	Schaummenge (ml) nach (Zeit)		
				sofort	30 Sek.	60 Sek.
Vergleich	0	Multan 71-10 SK	5,0	150	120	110
800	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	80	64	50
1300	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	50	23	20
2000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	50	20	20
5000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	20	0	0
25000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	20	0	0
750000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	20	2	2
5000	1,0	Multan 71-10 SK	5,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 71-10 SK	5,0	0	0	0
5000	0,2	Multan 71-10 SK	5,0	30	14	10
Vergleich	0	Multan 77-70	5,0	100	20	6
800	2,0	Multan 77-70	5,0	50	0	0
1300	2,0	Multan 77-70	5,0	40	0	0
2000	2,0	Multan 77-70	5,0	20	0	0
5000	2,0	Multan 77-70	5,0	30	0	0
25000	2,0	Multan 77-70	5,0	20	0	0
750000	2,0	Multan 77-70	5,0	30	0	0
5000	1,0	Multan 77-70	5,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 77-70	5,0	90	10	4
5000	0,2	Multan 77-70	5,0	80	20	10
Vergleich	0	Multan 21-60	5,0	150	16	6
800	2,0	Multan 21-60	5,0	150	20	4
1300	2,0	Multan 21-60	5,0	80	16	8
2000	2,0	Multan 21-60	5,0	50	8	4
5000	2,0	Multan 21-60	5,0	40	12	6
25000	2,0	Multan 21-60	5,0	40	0	0
750000	2,0	Multan 21-60	5,0	40	0	0
Vergleich	0	Multan 97-10D	5,0	80	6	4
800	2,0	Multan 97-10D	5,0	60	6	4
1300	2,0	Multan 97-10D	5,0	30	4	4
2000	2,0	Multan 97-10D	5,0	10	6	6

(fortgesetzt)

PEI (Molmasse)	% PEI	Kühlschmierstoff	Menge KSS (% der Emulsion)	Schaummenge (ml) nach (Zeit)		
				sofort	30 Sek.	60 Sek.
5000	2,0	Multan 97-100	5,0	10	4	4
25000	2,0	Multan 97-10D	5,0	10	6	6
750000	2,0	Multan 97-10D	5,0	10	4	4
Vergleich	0	Alusol.DC.792	5,0	130	100	90
800	2,0	Alusol.DC.792	5,0	40	0	0
1300	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
2000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
5000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	20	0	0
25000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
750000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
5000	1,0	Alusol.DC.792	5,0	50	4	4
5000	0,5	Alusol.DC.792	5,0	50	16	6
5000	0,2	Alusol.DC.792	5,0	110	90	80
Vergleich	0	Multan 71-10 SK	1,0	60	50	42
800	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	40	3	3
1300	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	5	0	0
2000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	23	0	0
5000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	5	0	0
25000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	20	0	0
750000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	0	0	0
5000	1,0	Multan 79-10 SK	1,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 71-10 SK	1,0	0	0	0
5000	0,2	Multan 71-10 SK	1,0	0	0	0
Vergleich	0	Multan 77-70	1,0	50	0	0
800	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
1300	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
2000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
5000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
25000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
750000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
5000	1,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 77-70	1,0	8	0	0

(fortgesetzt)

PEI (Molmasse)	% PEI	Kühlschmierstoff	Menge KSS (% der Emulsion)	Schaummenge (ml) nach (Zeit)		
				sofort	30 Sek.	60 Sek.
5000	0,2	Multan 77-70	1,0	10	0	0
Vergleich	0	Multan 21-60	1,0	100	10	6
800	2,0	Multan 21-60	1,0	20	0	0
1300	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
2000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
5000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
25000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
750000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
Vergleich	0	Multan 97-10D	1,0	60	4	4
800	2,0	Multan 97-100	1,0	40	0	0
1300	2,0	Multan 97-10D	1,0	2	0	0
2000	2,0	Multan 97-10D	1,0	2	0	0
5000	2,0	Multan 97-100	1,0	2	0	0
25000	2,0	Multan 97-10D	1,0	4	2	2
750000	2,0	Multan 97-10D	1,0	8	4	4
Vergleich	0	Alusol.DC.792	1,0	90	60	30
800	2,0	Alusol.DC.792	1,0	20	0	0
1300	2,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
2000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
5000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
25000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	10	0	0
750000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	10	0	0
5000	1,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
5000	0,5	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
5000	0,2	Alusol.DC.792	1,0	30	6	6

[0041] Die Ergebnisse zeigen, dass unter den gewählten Prüfbedingungen alle PEI-Typen eine schaumdämpfende Wirkung zeigen. Diese ist bei einer Molmasse von 2000 und darüber in der Regel ausgeprägter als bei einer Molmasse von 1300 und 800.

Teil 4: Zusatz von Kationtensiden

Reiniger 3 (Konzentrat)

Angaben in Gew%

[0042]

4,0	Borsäure
9,0	Caprylsäure
14,5	Monoethanolamin
0,2	Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (Na-Salz)
2,0	Polyethylenimin, 50%ig (Molmasse 25.000)
ad 100	VE-Wasser

[0043] Diesem Reiniger 3 wird sowohl ein Niotensid wie auch ein Kationtensid wie in der Tabelle angegeben zugegeben und ein Schaumtest in einer Spritzwaschanlage durchgeführt. Dazu wird eine 2gew-%ige Reinigerlösung in Leitungswasser (ca. 16 °dH) hergestellt. 4 l dieser Lösung wurden bei 50°C in einer eindüsigen Spritzanlage mit einem Start-Spritzdruck von 10 bar für eine Zeitdauer von 10 Minuten gespritzt. Während des Betriebes wurde der Druck sowie die Schaumhöhe gemessen, die definiert ist als die Höhe des Schaumes über dem Flüssigkeitsniveau im Ausgangszustand.

[0044] Ergebnisse:

Kationtenside

K 1 = Lauryldimethyl-benzylammoniumchlorid
K 2 = N,N-Didecyl-N-methyl-poly(oxyethyl) ammonium propionat

Nr.	Nichtionisches Tensid	Niotensid (%)	Kationtensid	Kationtensid (%)	Druck (bar)	Schaum (mm)	
1	C_{12}/C_{14}-Fettalkohol x 3 EO x 6 PO	3,0	-	-	5	25	
2	C_{12}/C_{14}-Fettalkohol x 3 EO x 6 PO	3,0	K 1	0,1	10	0	
3	C_{12}/C_{14}-Fettalkohol x 3 EO x 6 PO	3,0	K 2	0,14	10	10	
4	Oleyl-Cetylalkohol x 2 PO	1,0	-	-	8	15	
5	Oleyl-Cetylalkohol x 2 PO	0,8	K 1	0,1	10	10	
6	Oleyl-Cetylalkohol x 2 PO	0,8	K 2	0,14	10	10	

[0045] Geringe Dosierungen Kationtenside führen dazu, dass der Spritzdruck während des Betriebes nicht abfällt, und auch die Schaumentwicklung ist deutlich geringer. Dies ist umso bemerkenswerter, da Kationtenside selbst allein stark schäumen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von mit Ölen und/oder Fetten verschmutzten metallischen Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Oberflächen mit einer wässrigen Reinigungslösung in Kontakt bringt, die

   b) Glykolether der allgemeinen Formel

$$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O)_n\text{-}H,$$

wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C- Atomen oder einen Phenylrest und n

eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten
und/oder nichtionische Tenside
und

c) Polyethylenimin

enthält, wobei das Polyethylenimin weder protonisiert noch quatemisiert noch alkoxyliert ist und eine mittlere Molmasse aufweist, die größer ist als 1.200 und kleiner ist als 50.000.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Reinigungslösung zusätzlich Kationtenside und/oder Korrosionsinhibitoren enthält.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyethylenimin c) eine mittlere Molmasse aufweist, die größer ist als 2000, und die kleiner ist als 35.000.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Reinigungslösung nichtionische Tenside b) in einer Konzentration im Bereich von 0,002 bis 0,25 Gew.-% enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Reinigungslösung Glykolether b) in einer Konzentration im Bereich von 0,002 bis 4 Gew.-% enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Reinigungslösung Polyethylenimin c) in einer Konzentration im Bereich von 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gew.-% enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Reinigungslösung Kationtenside d) in einer Konzentration im Bereich von 0,00005 bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,0002 bis 0,025 Gew-% enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man kontinuierlich oder diskontinuierlich auf der Reinigungslösung aufschwimmendes Öl oder Fett entfernt.

Claims

1. A method for cleaning metal surfaces soiled with oils and/or fats, **characterized in that** the surfaces are brought into contact with an aqueous cleaning solution which contains

b) glycol ethers of general formula

$$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O)_n\text{-}H$$

wherein R is an alkyl radical with 1 to 4 C atoms, or a phenyl radical and n is a number in the range from 1 to 5 and/or non-ionic surfactants. and
c) polyethylene-imine

wherein the polyethylene-imine is neither protonized nor quarternized nor alkoxylated and has an average molar mass which is greater than 1,200 and smaller than 50,000.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the aqueous cleaning solution further contains cationic surfactants and/or corrosion inhibitors.

3. The method according to one or both of claims 1 and 2, **characterized in that** the polyethylene-imine c) has an average molar mass which is greater than 2,000 and which is smaller than 35,000.

4. The method according to one or more of claims 1 to 3, **characterized in that** the aqueous cleaning solution contains non-ionic surfactants b) in a concentration in the range from 0.002 to 0.25% by weight.

5. The method according to one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** the aqueous cleaning solution contains glycol ethers b) in a concentration in the range from 0.002 to 4% by weight.

6. The method according to one or more of claims 1 to 5, **characterized in that** the aqueous cleaning solution contains polyethylene-imine c) in a concentration in the range from 0.0005 to 0.25% by weight, preferably in the range from 0.001 to 0.1% by weight.

7. The method according to one or more of claims 1 to 6, **characterized in that** the aqueous cleaning solution contains cationic surfactants d) in a concentration in the range from 0.00005 to 0.05% by weight, preferably in the range from 0.0002 to 0.025% by weight.

8. The method according to one or more of claims 1 to 7, **characterized in that** oil or fat floating on the cleaning solution is removed continuously or discontinuously.

Revendications

1. Procédé pour le nettoyage de surfaces métalliques souillées par des huiles et/ou des graisses, **caractérisé en ce qu'**on met les surfaces en contact avec une solution aqueuse de nettoyage qui contient

   b) des glycoléthers de formule générale

   $$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O)_n\text{-}H,$$

   R signifiant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle et n signifiant un nombre dans la plage de 1 à 5 et/ou des agents tensioactifs non ioniques et
   c) une polyéthylène-imine,

   la polyéthylène-imine n'étant ni protonisée, ni quaternisée, ni alcoxylée et présentant une masse molaire moyenne qui est supérieure à 1200 et inférieure à 50 000.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de nettoyage contient en outre des agents tensioactifs cationiques et/ou des inhibiteurs de corrosion.

3. Procédé selon l'une des revendications ou les deux revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la polyéthylène-imine c) présente une masse molaire moyenne qui est supérieure à 2000, et inférieure à 35 000.

4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de nettoyage contient des agents tensioactifs non ioniques b) en une concentration dans la plage de 0,002 à 0,25% en poids.

5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de nettoyage contient des glycoléthers b) en une concentration dans la plage de 0,002 à 4% en poids.

6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de nettoyage contient la polyéthylène-imine c) en une concentration dans la plage de 0,0005 à 0,25% en poids, de préférence dans la plage de 0,001 à 0,1% en poids.

7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de nettoyage contient des agents tensioactifs cationiques d) en une concentration dans la plage de 0,00005 à 0,05% en poids, de préférence dans la plage de 0,0002 à 0,025% en poids.

8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'**on élimine en continu ou de

manière discontinue l'huile ou la graisse flottant sur la solution de nettoyage.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5904735 A **[0003] [0014]**
- WO 9503389 A **[0004] [0005]**
- DE 2414924 A **[0006]**
- US 20030004075 A **[0007]**
- EP 116151 A **[0008]**
- WO 9855578 A **[0009] [0012]**