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

(11) **EP 2 828 370 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.06.2017 Patentblatt 2017/23

(21) Anmeldenummer: **13710857.7**

(22) Anmeldetag: **20.03.2013**

(51) Int Cl.:
C11D 1/83 *(2006.01)* ***C11D 3/04*** *(2006.01)*
C11D 3/20 *(2006.01)* ***C11D 17/00*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/055791

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/139842 (26.09.2013 Gazette 2013/39)

(54) REINIGUNGSMITTEL AUF MIKROEMULSIONSBASIS

MICROEMULSION-BASED CLEANING AGENT

PRODUIT DE NETTOYAGE À BASE DE MICROÉMULSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **20.03.2012 DE 102012204378**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.2015 Patentblatt 2015/05

(73) Patentinhaber:
- **Bernd Schwegmann GmbH & Co. KG**
  53501 Grafschaft-Gelsdorf (DE)
- **Forschungszentrum Jülich GmbH**
  52428 Jülich (DE)

(72) Erfinder:
- **BEISSER, Renate**
  50859 Köln (DE)
- **ALLGAIER, Jürgen**
  52066 Aachen (DE)
- **HILLERICH, Jens**
  64823 Groß-Umstadt (DE)

(74) Vertreter: **dompatent von Kreisler Selting Werner - Partnerschaft von Patent- und Rechtsanwälten mbB**
Deichmannhaus am Dom
Bahnhofsvorplatz 1
50667 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 045 320
EP-A2- 0 672 747
US-A- 6 004 920
US-A1- 2006 084 589

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 2 828 370 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wässrige Mikroemulsionen, deren Verwendung als Reinigungsmittel, insbesondere zur Entfernung polymerartiger Verschmutzungen, wie beispielsweise Farbreste, sowie ein Verfahren zum Reinigen unter Verwendung der wässrigen Mikroemulsion.

[0002] Reinigungsmittel erhalten ihre Wirksamkeit in der Regel dadurch, dass sie speziell auf die zu reinigenden Verschmutzungen konzipiert sind. Ein Reiniger für wasserlösliche Verschmutzungen ist typischerweise wasserbasiert, wohingegen ein Reiniger für ölartige Verschmutzungen typischerweise ölbasiert ist. Ein Reiniger, der gegen beide Verschmutzungsarten wirkt, besteht aus Wasser, einem Öl und mindestens einem Tensid, so dass sich Emulsionen ausbilden können.

[0003] Tenside sind waschaktive Substanzen (Detergentien), die in Waschmitteln, Spülmitteln und Shampoos enthalten sind. Sie verfügen über einen charakteristischen Aufbau und weisen mindestens eine hydrophile und eine hydrophobe Struktureinheit auf. Sie weisen einen amphiphilen Charakter auf. Steht der stabilisierende Charakter von Wasser-in-Öl Gemischen im Vordergrund, werden diese amphiphilen Substanzen als Emulgatoren eingesetzt.

[0004] Tenside setzen die Grenzflächenspannung zwischen miteinander nicht mischbaren Phasen, einer hydrophilen (wasserlöslichen, lipophoben), meist wässrigen Phase und einer hydrophoben (öllöslichen, lipophilen) Phase herab.

[0005] Solche wässrigen Zweiphasengemische werden als Emulsionen bezeichnet.

[0006] Konventionelle Emulsionen können hydrophile und hydrophobe Phasen in unterschiedlichen Volumenanteilen enthalten. Sie haben eine kontinuierliche und eine disperse Phase, die als sehr kleine, durch Belegung mit Tensiden stabilisierte Tröpfchen, in der kontinuierlichen Phase vorliegt. Je nach Natur der kontinuierlichen Phase spricht man von Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl Emulsionen.

[0007] Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Emulsionen und Mikroemulsionen. Während Mikroemulsionen thermodynamisch stabil sind, trennen sich Emulsionen aufgrund ihrer Instabilität in 2 Phasen. Im mikroskopischen Bereich spiegelt sich dieser Unterschied darin wieder, dass die emulgierten Flüssigkeiten in Mikroemulsionen in der Regel kleinere Strukturgrößen aufweisen, als in Emulsionen, wie in DE 10 2005 049 765 A1 beschrieben. Thermodynamisch instabile Emulsionen weisen somit größere Strukturen auf.

[0008] In Mikroemulsionen können lamellare Mesophasen auftreten. Lamellare Mesophasen führen zu optischer Anisotropie und möglicherweise erhöhter Viskosität. Diese Eigenschaften sind z.B. für Reiniger unerwünscht. Außerdem tritt Phasentrennung auf, wenn lamellare Phasen mit Mikroemulsionen coexistieren.

[0009] Mikroemulsionen bestehen aus mindestens drei Komponenten, nämlich aus Öl, Wasser und einem Tensid. Das Tensid vermittelt zwischen diesen beiden Komponenten und erlaubt eine makroskopisch-homogene Mischung. Auf mikroskopischer Skala bildet das Tensid einen Film zwischen den Öl- und Wasserdomänen. Öl und Wasser sind nicht mischbar und bilden daher Domänen auf der Nanoskala. Mikroemulsionen sind makroskopisch homogen, verhalten sich optisch isotrop und sind im Gegensatz zu Emulsionen thermodynamisch stabil. Es gibt W/O und O/W-Tröpfchen-Mikroemulsionen, wobei Wassertröpfchen vom Öl oder Öltröpfchen vom Wasser umschlossen sind. Etwa gleiche Anteile von Öl zu Wasser fördern die Bildung einer bikontinuierlichen Mikroemulsion. Charakteristisch für die Effizienz eines Tensids ist die minimal benötigte Tensidmenge, um eine Mikroemulsion zu erhalten.

[0010] Mikroemulsionen werden intensiv im Bereich der Grundlagenwissenschaft untersucht. Die dabei erhaltenen Erkenntnisse beruhen weitgehend auf der Verwendung von reinen, definierten Komponenten: deionisiertes Wasser, chemisch reine Öle und Reintenside. Bei technischen Mikroemulsionen bestehen die Komponenten in der Regel aus Stoffgemischen. Dadurch ändert sich das Phasenverhältnis beträchtlich und die in vereinfachten Modellen gewonnenen Erkenntnisse aus der Grundlagenforschung können nicht ohne weiteres auf technische Anwendungen übertragen werden. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der geringen Temperaturstabilität von Mikroemulsionen, da in Praxistauglichen Formulierungen die Stabilität über einen breiten Temperaturbereich hinweg gegeben sein muss, um die sichere Lagerung, den Transport und die Anwendung sicher zu gewährleisten. Besonders Systeme auf Basis der vielfach verwendeten Fettalkoholethoxylate sind nur in einem sehr engen Temperaturfenster von wenigen Grad Celsius stabil bzw. müssen extrem hohe Tensidkonzentrationen aufweisen, um über größere Temperaturbereiche stabil zu sein. Hingegen können Mikroemulsionen, die mit Hilfe von Zuckertensiden hergestellt werden, über größere Temperaturbereiche stabil sein (WO 2008/132202 A1). Ganz ähnlich können auch Gemische aus nicht ionischen und ionischen Tensiden herangezogen werden. Hier macht man sich das komplementäre Temperaturverhalten der nichtionischen und ionischen Tenside zu Nutze. Allerdings ist die Entwicklung von Mikroemulsionen, die empfindlich auf die Einstellung ihrer Parameter reagieren können, und die gleichzeitig stabil als auch eine hohe Reinigungsleistung, insbesondere im Hinblick auf in Wasser unlöslichen oder nur sehr schwer löslichen Stoffen, eine besondere Herausforderung.

[0011] Zugleich spielen Umweltaspekte und Gesundheitsaspekte eine immer größere Rolle, so dass Wert darauf gelegt wird, Tenside zu verwenden, die ein geringes Gefahrstoffpotential beinhalten. Für technische Anwendungen kann dies von großer Bedeutung sein, da in konventionellen Mikroemulsionen Tensidgehalte von 20 bis 30 % die Regel sind, um eine hinreichend ausgedehnte Temperaturstabilität zu erreichen. In solchen Konzentrationen besitzen Tenside ein nicht zu vernachlässigendes Gefahrpotential.

[0012] Konventionelle Reiniger, die im gewerblichen und privaten Bereich, z.B. als Pinselreiniger oder Klebstoffentferner verwendet werden, bestehen im Wesentlichen aus niedersiedenden Gemischen von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen oder anderen organischen Lösemitteln, denen oft Tenside beigemischt werden. Diese Reiniger sind im hohen Maß gesundheitsschädlich und umweltschädlich. Darüber hinaus sind konventionelle Reiniger häufig stark alkalisch, was die zu reinigenden Substrate angreifen kann.

[0013] Darüber hinaus wirken konventionelle Reiniger bei Kontakt mit der Haut stark entfettend und weisen zudem einen starken Geruch auf.

[0014] Im Stand der Technik sind bereits technisch einsetzbare Mikroemulsionen bekannt. So beschreibt DE 10 2005 049 765 allgemein ein Verfahren zur Reinigung mit Mikroemulsionen mittels hydrophiler polymerer Additive.

[0015] US-6,165,962 beschreibt Mikroemulsionen, die Natriumsalze von Sulfobernsteinsäureestern, C_2-C_{10} Diole und Öl enthalten. Die Ölkomponente kann ein Ester sein. Die Mikroemulsionen können weitere Lösemittel enthalten und eignen sich als Reiniger zum Entfetten oder Abbeizen von Farben.

[0016] US 2009/0093390, US 7,018,969, US 2005/0130869 und WO 2006/004721 beschreiben Mikroemulsionsformulierungen zum Reinigen harter Oberflächen, die neben Esterölen noch polare Lösungsmittel sowie Tenside und Cotenside enthalten.

[0017] US 2004/0038847 und WO 00/52128 beschreiben Mikroemulsionen zur Reinigung harter Oberflächen, die neben Esterölen noch polare Lösungmittel enthalten und als tensidische Komponente anionische Tenside.

[0018] EP 1 780 259 beschreibt Mikroemulsionen zur Reinigung harter Oberflächen, die neben Dibasicestern noch polare Lösungsmittel enthalten sowie anionische Tenside.

[0019] Die im Stand der Technik beschriebenen Mikroemulsionen auf Basis von Esterölen benötigen zur Stabilisierung der Mikroemulsion bzw. zur Erzielung der Reinigungsleistung weitere Lösemittel und sind somit in der Regel nach derzeitiger deutscher Gesetzeslage nicht kennzeichnungsfrei.

[0020] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, umweltfreundliche Mikroemulsionen zur Verfügung zu stellen, die über einen großen Temperaturbereich stabil sind, eine geringe Tensidmenge aufweisen und die zudem eine hervorragende Reinigungsleistung aufweisen, insbesondere im Hinblick auf Farbanschmutzungen, ölartige und fettartige Anschmutzungen und Verschmutzungen, deren organische Bestandteile polymerbasiert sind und besonders bevorzugt kennzeichnungsfrei sind nach derzeitiger deutscher Gesetzgebung.

[0021] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, die im Stand der Technik aufgezeigten Probleme zu beheben.

[0022] Es hat sich überraschend gezeigt, dass die Aufgabe durch eine spezielle Mikroemulsion gelöst werden kann.

[0023] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wässrige Mikroemulsion umfassend

a) einen oder mehrere flüssige Carbonsäureester zur Ausbildung einer Ölkomponente,
b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) Salz(e) mit einem oder mehreren Kationen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Ammonium,
c) ein oder mehrere Salz(e) von Sulfobernsteinsäureester,
d) ein oder mehrere nichtionische(s) Tensid(e) ausgewählt aus alkoxyliertem Sorbitanester und alkoxyliertem Pflanzenöl, und
e) einem oder mehreren Booster(n) in Form eines hydrophilen polymeren Additivs, bestehend aus einer wasserlöslichen Einheit, die an mindestens einem Kettenende eine hydrophobe, wasserunlösliche Gruppe mit einem Molekulargewicht von 80 bis 500 g/ mol aufweist und das Molmassenverhältnis der wasserlöslichen Einheit zur hydrophoben, wasserunlöslichen Gruppen 7 bis 200 beträgt; oder der Booster ein Alkoholethoxylat aus einem C_8-C_{20} Alkohol mit 25 bis 200 Ethoxy-Gruppen ist.

[0024] Die Reinigungsleistungen der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind im Wesentlichen gleich, wie die der Lösemittel basierten Reiniger. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen weisen jedoch darüber hinaus ein breiteres Anwendungsspektrum auf. Sie eignen sich beispielsweise zum Entfernen frischer oder getrockneter wasserbasierter Farben. Solche Farben werden normalerweise mit Wasser entfernt, was aber zu Harzrückständen oder Rückständen von angetrockneter Farbe führen kann. Harzrückstände können z.B. Pinselhaare verkleben. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen eignen sich auch zum Entfernen wasserlöslicher Farben, ohne Harzrückstände zu hinterlassen. Angetrocknete Farbe wird entfernt, was mit Wasser nicht möglich ist. Konventionelle Pinselreiniger eignen sich nur zum Abreinigen von Lösemittel basierten Farben, für Wasser basierte Farben eignen sie sich nicht. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind weiterhin vorteilhaft, wenn lange Einwirkzeiten notwendig sind, z.B. um getrocknete Verschmutzungen zu entfernen. Konventionelle Reiniger sind hier nicht geeignet, da die organischen Lösemittel schnell verdampfen.

[0025] Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen gut mit Wasser verdünnbar sind unter Beibehalt ihrer Eigenschaft als Mikroemulsion. Dadurch können Sie bei leichter entfernbaren Verschmutzungen, wasserverdünnt eingesetzt werden. Außerdem lassen sich Reinigerrückstände leicht mit Wasser entfernen.

[0026] Darüber hinaus wurde überraschend festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen im Gegensatz zu konventionellen Reinigern nach dem Inkontaktbringen mit Haut und nach dem Abwaschen, ein angenehmes Gefühl

auf der Haut hinterlassen. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen im Wesentlichen geruchsneutral.

[0027] Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie lediglich eine geringe Tensidmenge benötigen und in einem größeren Temperaturbereich stabil sind. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Mikroemulsion im Wesentlichen frei von flüchtigen organischen Verbindungen (so genannten volatile organic compounds, VOC). Als VOC ist nach der 31. Verordnung der Durchführung des Bundesemissionsschutzgesetzes (31. BimschV, § 2, Nr. 11) eine flüchtige organische Verbindung anzusehen, die bei 293,15 K einen Dampfdruck von 0,01 kPa oder mehr hat. Zu den VOC zählen z.B. Verbindungen der Stoffgruppen Alkane/Alkene, Aromaten, Terpene, Halogenkohlenwasserstoffe, Äther, Ester, Aldehyde und Ketone.

[0028] Vorzugsweise ist die Mikroemulsion der vorliegenden Erfindung im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln, insbesondere VOC. Im Wesentlichen frei im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Mikroemulsion weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, und im Speziellen vollständig frei ist.

[0029] Die wässrige erfindungsgemäße Mikroemulsion umfasst als wesentliche Komponenten die Komponenten a) bis e).

Komponente a)

[0030] Die erfindungsgemäße wässrige Mikroemulsion umfasst als Komponente a) ein oder mehrere flüssige Carbonsäureester, die nachfolgend auch als "Esteröle" bezeichnet werden. Das Esteröl bildet die Ölkomponente in der Mikroemulsion. Esteröle haben den Vorteil, dass sie unpolar sind und einen lipophilen Charakter aufweisen, was sie besonders gut für ölartige Verschmutzungen und insbesondere auch für Verschmutzungen, deren organische Bestandteile polymerbasiert sind, eignet. Darüber hinaus weisen sie einen hohen Siedepunkt auf und sind daher schwerflüchtig. Geeignete flüssige Carbonsäureester haben einen Schmelzpunkt, der unterhalb von 20°C liegt, d.h. die flüssigen Carbonsäureester sind bei 20°C flüssig.

[0031] Geeignete Carbonsäureester weisen 6 bis 40 Kohlenstoffatome, bevorzugt 6 bis 22 und insbesondere 10 bis 22 Kohlenstoffatome auf.

[0032] Das Esteröl kann gesättigte, ungesättigte oder aromatische Reste enthalten.

[0033] Besonders bevorzugt sind flüssige Carbonsäureester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ester aus einwertigem Alkohol und Mono- oder Dicarbonsäure und Ester aus zweiwertigem Alkohol und Monocarbonsäure.

[0034] Insbesondere bevorzugt sind die Ester einwertiger Alkohole mit Monocarbonsäuren.

[0035] Gute Ergebnisse konnten erzielt werden mit flüssigen Carbonsäureestern, wobei der Ester aus einer C_{10}-C_{22} Monocarbonsäure und Methanol, vorzugsweise Dodecansäuremethylester oder Rapsölmethylester ist.

[0036] Weiterhin bevorzugt sind flüssige Carbonsäureester, die eine Mischung aus Monocarbonsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und Dicarbonsäuremethylester mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisen.

[0037] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Esteröl ein oder mehrere Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Rapsölmethylester, Octyloctanoat, Ölsäureethylester, Methyllaurat, Dimethylsuccinat, Dimethyladipat, Dimethylglutarat und Isopropylmyristat auf.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die wässrigen Mikroemulsionen der vorliegenden Erfindung den flüssigen Carbonsäureester in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion, auf.

[0039] Um eine ausbalancierte, auf die weiteren Komponenten eingestellte und hochleistungsfähige Mikroemulsion zu erhalten, hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, das Gewichtsverhältnis des flüssigen Carbonsäureester (Komponente a)) zur Summe der Komponenten c), d) und e) auf 1,5 bis 10, bevorzugt 2,5 bis 8, insbesondere 3 bis 8 oder 4 bis 8 einzustellen.

Komponente b)

[0040] Die erfindungsgemäßen wässrigen Mikroemulsionen weisen als Komponente b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) Salz(e) mit einem oder mehreren Kationen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Ammonium auf.

[0041] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Salze wasserlöslich, wenn mindestens 1 g Salz pro Liter Wasser bei 20°C vollständig gelöst werden kann. Bevorzugt sind die Alkali- oder Erdalkali- oder Ammoniumsalze.

[0042] Es wurde gefunden, dass durch geeignete Auswahl der Salze die Bildung der Mikroemulsion und deren Temperaturstabilitätsfenster gesteuert werden kann. Ohne das Vorliegen von Salz ist entweder ein sehr großer Anteil an Tensid in der Emulsion notwendig oder die Mikroemulsion ist in einem für die Anmeldung irrelevanten Temperaturbereich stabil. Durch den Einsatz des Salzes lässt sich daher vorteilhaft die Tensidmenge verringern, was neben den Umweltvorteilen auch Kostenvorteile mit sich bringt. Dabei ist die Tensidmenge wiederum ein Balanceakt, weil mit einer größeren

Tensidmenge auch der Temperaturbereich, in dem die Mikroemulsion stabil ist, breiter wird.

[0043] Als Gegenionen sind sowohl anorganische als auch organische Anionen geeignet. Bevorzugte anorganische Anionen sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehen aus Sulfat, Chlorid, Hydrogensulfat, Phosphat und Hydrogensulfat.

[0044] Bevorzugte organische Anionen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetat, Gluconat, Citrat und Tartrat.

[0045] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Komponente b) ein wasserlösliches Salz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumgluconat, Natriumcitrat, Trinatriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Calciumacetat, Magnesiumacetat und Kaliumnatriumtartrat.

[0046] Überraschend gute Ergebnisse konnten mit Acetatsalzen erzielt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen Calciumacetat und/oder Magnesiumacetat auf.

[0047] Zur Einstellung des Temperaturfensters und zur Optimierung der Reinigungsleistung der erfindungsgemäßen Mikroemulsion, liegt das Salz typischerweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion vor.

Komponente c)

[0048] Die erfindungsgemäße wässrige Mikroemulsion enthält zusätzlich die Komponente c), welche ein oder mehrere Salz(e) von Sulfobernsteinsäureester ist.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Salz der Sulfobernsteinsäureester ein Alkalimetallsalz, insbesondere ein Natriumsalz. Das Salz der Sulfobernsteinsäureester agiert als anionisches Tensid. Insbesondere haben sich für die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen Sulfobernsteinsäureestersalze herausgestellt, die C_6-C_{12}-Alkoholreste aufweisen. Das eingesetzte Sulfobernsteinsäureestersalz trägt maßgeblich zur Stabilität der erfindungsgemäßen Mikroemulsion bei. Besonders bevorzugt sind die Salze der Sulfobernsteinsäureester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diester von Sulfobernsteinsäure-Alkalisalz mit C_6-C_{10}-Alkoholen, Monoester von Sulfobernsteinsäure-Dialkalisalz mit C_8-C_{12}-Alkoholen und Monoester von Sulfobernsteinsäure-Dialkalisalz mit ethoxylieren C_{10}-C_{14}-Alkoholen.

[0050] In einer Ausführungsform liegt der Diester des Sulfobernsteinsäure-Alkalisalzes als ein Diester vor, der mindestens einen, vorzugsweise zwei ethoxylierte C_{10}-C_{14}-Alkoholreste aufweist.

[0051] Die Alkoholreste können linear oder verzweigt sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Salz der Sulfobernsteinsäureester das Natriumsalz des Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester.

[0052] Zur Einstellung einer optimalen erfindungsgemäßen wässrigen Mikroemulsion liegen die Salze der Sulfobernsteinsäureester typischerweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 1,5 bis 5 Gew.-% oder 2,0 bis 5,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion vor.

[0053] Bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten c), d) und e) liegt das Salz der Sulfobernsteinsäureester typischerweise in einer Menge von 30 bis 75 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-%, vor.

Komponente d)

[0054] Als weitere wesentliche Komponente weisen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen die Komponente d) auf, welche ein oder mehrere nicht ionische Tensid(e), ausgewählt aus alkoxyliertem Sorbitanester und alkoxyliertem Pflanzenöl ist.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das nicht ionische Tensid ausgewählt aus ethoxyliertem Sorbitanester und/oder ethoxyliertem Pflanzenöl.

[0056] Bevorzugte Sorbitanester sind die Sorbitanmonoester, insbesondere solche Sorbitanmonoester, die einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäurerest aufweisen.

[0057] Prinzipiell einsetzbar sind alkoxylierte Sorbitanester, die beispielsweise propoxyliert und/oder ethoxyliert vorliegen können. Besonders bevorzugt sind allerdings ethoxylierte Sorbitanester, insbesondere solche Sorbitanester, die durchschnittlich mit 3 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20 Ethoxylatgruppen versehen sind.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ein ethoxylierter Sorbitanmonoester mit einem gesättigten oder ungesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäurerest.

[0059] In einer weiteren Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ein alkoxyliertes, insbesondere ethoxyliertes Rizinusöl.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Ethoxylierungsgrad des ethoxylierten Sorbitanesters und/oder des ethoxylierten Pflanzenöls so eingestellt, dass der HLB-Wert von 11 bis 17, besonders bevorzugt 12 bis 16 oder 13 bis 16 ist.

[0061] Der HLB-Wert wird nach Griffin wie folgt berechnet:

$$HLB = 20 * M_h/M,$$

wobei

M_h = Molmasse des hydrophilen Anteils eines Moleküls und
M = Molmasse des gesamten Moleküls ist.

[0062] (Griffin, W.C. Classification of Surface Active Agents by HLB, J. Soc. Cosmet. CHEM. 1, 1949).

[0063] In einer speziellen Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyoxyethylen(4)sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonopalmitat und Polyoxymethylen(20)sorbitan-monooleat.

[0064] Das nichtionische Tensid liegt bevorzugt in einer Menge von 1,0 bis 7,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 5,0 Gew.-% oder 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion vor.

[0065] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das nichtionische Tensid in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-% oder von 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-% oder von 23 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten c), d) und e) vor.

Komponente e)

[0066] Als weitere Komponente e) enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Mikroemulsionen einen oder mehrere Booster.

[0067] Die eingesetzten Booster dienen der Steigerung der Tensideffizienz in den erfindungsgemäßen Mikroemulsionen. Darüber hinaus tragen die Booster dazu bei, den Temperaturbereich, in dem die Mikroemulsionen stabil sind, zu vergrößern. Die Booster der vorliegenden Erfindung sind regelmäßig derart ausgestaltet, dass sie die Stabilität der Mikroemulsionen erhöhen, indem die Grenzfläche versteift wird.

[0068] Erfindungsgemäß werden Booster eingesetzt, welche aus mindestens einer wasserlöslichen Einheit bestehen, die mindestens an einem Kettenende mindestens eine hydrophobe Einheit besitzt und/oder eine hydrophobe Einheit als nicht-terminalen Substituenten besitzt.

[0069] Der Booster liegt in Form eines Polymers vor. Im gesamten polymeren Booster überwiegt der hydrophile Charakter. Auf Grund der hydrophoben Einheit oder Einheiten bilden die Polymere in Wasser bevorzugt Mizellen. Geeignete Booster sind beispielsweise in der DE 198 39 054 und DE 10 2005 049 765 beschrieben.

[0070] Die wasserlösliche Einheit des Boosters ist in ihrer Ausgestaltung nicht auf bestimmte Strukturtypen begrenzt, vielmehr kommt es erfindungsgemäß auf die Kombination der größeren wasserlöslichen Einheit mit der oder den hydrophoben Einheiten an.

[0071] Die wasserlösliche Einheit des Polymers ist vorzugsweise linear, es sind aber auch sternförmige, verzweigte oder andere Strukturtypen möglich. Unter linear wird bei Polymeren verstanden, dass die Atome, die das Rückgrat der Kette bilden eine lineare Einheit darstellen.

[0072] Die wasserlösliche Einheit kann nichtionisch oder ionisch, das heißt, ein Polyelektrolyt, sein. Die elektrischen Ladungen können sich an jedem Teil der wasserlöslichen Komponente des Polymers befinden. Es sind auch Strukturen denkbar, welche sich aus mindestens einem ionischen und einem nichtionischen Anteil zusammensetzen.

[0073] Beispielhaft, aber nicht beschränkend können die wasserlöslichen Einheiten aus folgenden Monomeren oder deren Mischungen von mindestens zwei Komponenten bestehen: Ethylenoxid, Vinylpyrrolidin, Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid.

[0074] Der wasserlösliche Teil des polymeren Additivs ist bevorzugt ein Polyethylenoxid oder Polyethylenglykol. Weitere Beispiele sind Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyvinylalkohol und dessen wasserlösliche Derivate. Außerdem eignen sich Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polymaleinsäureanhydrid, Polymaleinsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polystyrolsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze.

[0075] Die wasserlöslichen Einheiten sind vorzugsweise linear.

[0076] Die Molekulargewichtsverteilung der wasserlöslichen Einheit, definiert durch das Verhältnis des gewichtmittleren Molekulargewichts und des zahlenmittleren Molekulargewichts, beträgt bevorzugt $\leq 1{,}2$.

[0077] Das zahlenmittlere Molekulargewicht der wasserlöslichen Einheit des polymeren Additivs liegt vorzugsweise zwischen 500 und 20.000 g/mol, besser 1000 bis 7.000 g/mol, oder zwischen 1300 und 5000 g/mol.

[0078] Bevorzugt ist ein lineares, wasserlösliches Polymer, das an einem Kettenende eine hydrophobe Gruppe trägt.

[0079] In ähnlicher Weise wie für den wasserlöslichen Teil des polymeren Additivs, ist die Ausgestaltung der hydrophoben Einheit nicht auf ausgewählte Strukturtypen beschränkt. Vielmehr kommt es auch hier lediglich auf die hydrophoben bzw. nicht wasserlöslichen Eigenschaften dieser Einheit an.

[0080] Bevorzugte Molekülgrößen für die hydrophobe Einheit liegen bei 110-500 g/mol, insbesondere bevorzugt 110 bis 280 g/mol.

[0081] Die hydrophoben Einheiten bestehen aus nicht wasserlöslichen Resten. Dabei handelt es sich bevorzugt um Alkylreste, die bevorzugt zwischen 6 und 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt zwischen 8 und 20 Kohlenstoffatome enthalten. Die Reste können auch aromatische Gruppen oder Kohlenstoff - Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten, sie können linear oder verzweigt sein. Außer Kohlenwassestoffresten sind auch beliebige andere hydrophobe organische Reste verwendbar, die beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Fluor oder Siliciumatome enthalten. Die hydrophobe Einheit kann auch ein Polymerisat sein.

[0082] Die hydrophobe Einheit kann ein Rest mit definierter Struktur und Molekulargewicht sein, wie beispielsweise Alkylreste. Auch Stoffgemische, wie sie beispielsweise in technischen Produkten vorkommen, sind möglich. Es kann sich aber auch um einen polymeren Rest handeln, wie Polybutylenoxid.

Die wasserlösliche Einheit des Polymers trägt an mindestens einem Kettenende eine hydrophobe Einheit.

[0083] An jedem Kettenende sind auch mehr als eine hydrophobe Einheit möglich.

Die wasserlösliche Einheit des Polymers kann eine hydrophobe Einheit in einer Nicht-Kettenend-Position tragen.

[0084] Weiterhin können hydrophobe Einheiten des polymeren Boosters an mindestens einer Stelle zwischen die wasserlöslichen Einheiten eingebaut sein, so dass die wasserlöslichen Einheiten des Polymers durch hydrophobe Einheiten unterbrochen werden.

[0085] Es sind alle Kombinationen der angeführten Strukturtypen möglich.

[0086] Das Verhältnis der Molekulargewichte von wasserlöslichem Teil zu hydrophobem Teil beträgt 7-200, bevorzugt 7-50.

[0087] In der bevorzugten Form ist die wasserlösliche Einheit des Boosters ein lineares Polymer und trägt an einem Kettenende eine hydrophobe Einheit.

[0088] Beispielhaft können folgende polymere Booster aufgeführt werden:

- durch Ethoxylierung von C_8-C_{20} - Alkoholen erhaltene Alkylethoxylate,
- an beiden Kettenenden hydrophob modifiziertes Polyethylenglokol, das z.B. durch Umsetzung von Polyethylenglykol mit C_8-C_{20} Isocyanaten oder C_8-C_{20}-Säurechloriden erhalten werden kann,
- AB Diblockcopolymere, ABA oder BAB Triblockcopolymere aus 1,2 Butylenoxid und Ethylenoxid.

[0089] Insbesondere wirksam und gleichzeitig biologisch abbaubar sind die durch Ethoxylierung von C_8-C_{20}-Alkoholen erhaltenen Alkylethoxylate.

[0090] Aufgrund der hydrophoben Einheiten bilden die Booster in Wasser bevorzugt Mizellen.

[0091] In einer Ausführungsform befindet sich an jeweils beiden Enden der wasserlöslichen Einheit eine hydrophobe Einheit.

[0092] Als erfindungsgemäße Booster werden lineare wasserlösliche Polymere, die nur an einem Kettenende eine hydrophobe Einheit tragen, bevorzugt. Innerhalb dieses Strukturtyps werden Alkoholethoxylate bevorzugt, die einen hohen Ethoxylierungsgrad besitzen. Diese Substanzen können als Polyethylenoxid mit einem hydrophoben Alkylrest betrachtet werden oder als langkettige oder hydrophile Emulgatoren angesehen werden. Als hydrophobe Komponenten können beispielsweise aliphatische Alkohole oder Alkylphenole verwendet werden, die bevorzugt 8-20 Kohlenstoffatome besitzen. Die Alkoholethoxylate enthalten pro Mol Alkohol 25 bis 500 Mol, besonders bevorzugt 50-200 Mol Ethylenoxid. Ein Beispiel ist die kommerziell erhältliche Verbindung Brij S 100-PA (SG) der Firma Croda.

[0093] Im polymeren Booster sollte der Anteil der wasserlöslichen Einheiten die nicht mit hydrophoben Einheiten verknüpft sind, möglichst gering sein, das heißt beispielsweise $\leq$ 20 Gew.%.

[0094] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Booster in Form eines hydrophilen polymeren Additivs, bestehend aus einer wasserlöslichen Einheit, die an einem Kettenende eine hydrophobe, wasserunlösliche Gruppe mit einem Molekulargewicht von 80 bis 500 g/mol besitzt und wobei vorzugsweise das Massenverhältnis der wasserlöslichen Einheit zu den hydrophoben, wasserunlöslichen Gruppen 5 bis 200 beträgt. In einer Ausführungsform besteht der Booster aus einem linearen, wasserlöslichen Polymer, welches an einem Kettenende eine hydrophobe, wasserunlösliche Gruppe trägt. Die hydrophobe, wasserunlösliche Gruppe hat bevorzugt ein Molekulargewicht von 110 bis 500 g/mol und besonders bevorzugt ein Molekulargewicht von 110 bis 280 g/mol. Das Molmassenverhältnis der wasserlöslichen Einheit zu den hydrophoben wasserunlöslichen Gruppen beträgt bevorzugt 7 bis 50.

[0095] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht der Booster aus einem Alkoholethoxylat aus einem C_8-C_{20}-Alkohol mit 25 bis 500 Ethoxygruppen, vorzugsweise 50 bis 200 Ethoxygruppen.

[0096] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt der Booster in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 7 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten c), d) und e), vor.

[0097] Die erfindungsgemäßen wässrigen Mikroemulsionen weisen in einer bevorzugten Ausführungsform die Komponenten c) + d) + e) in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, weiter bevorzugt 3 bis 10 Gew.-

% und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% oder 4 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion, auf.

[0098] Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können als Reinigungsmittel im privaten wie auch im gewerblichen Bereich verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist, dass die wässrigen Mikroemulsionen als Neutralreiniger eingesetzt werden können und somit die im Stand der Technik bekannten aggressiven alkalischen Reiniger zur Entfernung ölartiger Verschmutzungen, wie beispielsweise Farbreste, ersetzen. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen weisen in einer Ausführungsform einen pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9 auf.

[0099] Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können darüber hinaus weitere Additive aufweisen. Geeignete Additive sind beispielsweise Mono- Di- oder Triethylenglycolmonoalkylether oder -arylether wie Ethylenglycol-propylether, Ethylenglycol-butylether (Butylglycol), Ethylenglycol-hexylether, Diethylenglycolmethylether, Diethylenglycol-ethylether, Diethylenglycol-butylether (Butyldiglycol), Diethylenglycol-hexylether, Triethylenglycol-methylether, Triethylenglycol-ethylether, Triethylenglycol-butylether, Ethylenglycolphenylether;

[0100] Mono- Di- oder Tripropylenglycolmonoalkylether oder -arylether wie Propylenglycol-methylether, Propylenglycol-ethylether, Propylenglycol-n-propylether, Propylenglycol-butylether, Dipropylenglycol-methylether, Dipropylenglycol-n-propylether, Dipropylenglycol-butylether, Tripropylenglycolmethylether, Tripropylenglycol-butylether, Propylenglycol-phenylether.

[0101] Mono- Di- oder Triethylenglycoldialkylether, Mono- Di- oder Tripropylenglycoldialkylether wie Dipropylenglycoldimethylether

[0102] N-Alkylpyrrolidone, mit einem C_1-C_{12}-Alkylrest, z.B. N-Etylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N-Dodecylpyrrolidon.

[0103] Darüber hinaus können Biozide und/oder Farbstoffe sowie Rostschutz- und Antioxdanzmittel zugesetzt werden.

[0104] Die Additive können in Mengen von 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion, vorliegen.

[0105] Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können in Form von Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl Mikroemulsionen vorliegen. Bevorzugt liegen sie als bikontinuierliche Mikroemulsion vor. Bikontinuierliche Mikroemulsionen umfassen zwei Domänen, eine hydrophobe und eine hydrophile Domäne in Form von ausgedehnten nebeneinander liegenden und ineinander verschlungenen Domänen, an deren Grenzfläche stabilisierende grenzflächenaktive Tenside in einer monomolekularen Schicht angereichert sind. Mikroemulsionen bilden sich sehr leicht wegen der sehr niedrigen Grenzflächenspannung spontan, wenn die Einzelkomponenten Wasser, Öl und ein geeignetes grenzflächenaktives System vermischt werden. Da die Domänen in mindestens einer Dimension nur sehr geringe Ausdehnung in der Größenordnung von Nanometern haben, erscheinen Mikroemulsionen oft visuell transparent und sind je nach dem eingesetzten grenzflächenaktiven System in einem bestimmten Temperaturbereich thermodynamisch, d.h. zeitlich unbegrenzt, stabil. Wenn Mikroemulsionen geringe Tensidgehalte aufweisen, können sie auch trüb sein und sind trotzdem thermodynamisch stabil.

[0106] Die Mikroemulsion ist besonders stabil im Temperaturbereich von 10 bis 40°C, insbesondere 5 bis 60 °C.

[0107] In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen stabil in einem Temperaturbereich < 5°C bis > 60°C.

[0108] In einer Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Mikroemulsion eine Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Tröpfchenmikroemulsion sein, wobei Wassertröpfchen vom Öl oder Öltröpfchen vom Wasser umschlossen sind.

[0109] Besonders bevorzugt sind bikontinuierliche Mikroemulsionen.

[0110] Typischerweise beträgt der Gewichtsanteil von Esteröl (Komponente a)) im Esteröl-Wassergemisch 12 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 23 bis 38 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Esteröl und Wasser in der Mikroemulsion.

[0111] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Reiniger, bestehend oder umfassend die erfindungsgemäße Mikroemulsion.

[0112] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikroemulsion als Reinigungsmittel, insbesondere zur Entfernung ölartiger Verschmutzungen oder Harze und polymerartige Verschmutzungen.

[0113] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reinigers beträgt der Anteil der Komponenten c) und d) weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 12 Gew.-% oder weniger als 9 Gew.-% oder weniger als 7 Gew.-%, beispielsweise 2,5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Dieser sehr geringe Tensidgehalt ermöglicht je nach Anwendungsgebiet die Herstellung von Produkten, die keiner Kennzeichnungspflicht hinsichtlich ihres Tensidgehalts unterliegen.

[0114] Der erfindungsgemäße Reiniger ist als Ersatz von organischen Lösungsmitteln besonders geeignet. Dies hat eine Reduktion der eingesetzten Menge organischer Lösungsmittel bis hin zum Verzicht auf aromatische Lösungsmittel zur Folge, welches vorteilhaft im Hinblick auf Arbeitsschutz und Umweltschutz ist. Außerdem weisen sowohl erfindungsgemäße Reiniger die darin befindlichen erfindungsgemäßen Mikroemulsionen erhöhte Flammpunkte gegenüber den darin enthaltenen organischen Phasen auf.

[0115] Ferner ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Reinigers zum Abreinigen von Farben, insbesondere von angetrockneten oder trockenen Farben, Lacken und teerartigen Verbindungen und Klebstoffen, als Allzweckreiniger und Neutralreiniger im Haushalt, in der Industrie und gewerblichen Bereich möglich.

[0116] Eine Verwendung des erfindungsgemäßen Reinigers ist auch beim Abreinigen von Farben und Lacken auf

wässriger und organischer Basis empfehlenswert, insbesondere zum Reinigen von Pinseln.

[0117] Der erfindungsgemäße Reiniger kann ferner zum Abreinigen von Farben, Lacken, Öl und/oder salzartigen Rückständen von Metall- und/oder Kunststoffoberflächen verwendet werden.

[0118] Eine Verwendung empfiehlt sich für empfindliche Oberflächen, insbesondere solche, die von organischen Lösungsmitteln oder sauren oder alkalischen Reinigern angegriffen werden, wie z.B. Aluminiumoberflächen. Der erfindungsgemäße Reiniger könnte somit beispielsweise organische Reinigungsmittel in vielen Anwendungsbereichen ersetzen.

[0119] Zudem können die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen auch zur Reinigung in der Druckindustrie, insbesondere zum Entfernen von Druckfarben und Papierstaubaufbau von Druckmaschinen und Druckformen verwendet werden. Er eignet sich zum Beispiel zur Entfernung von Druckfarben auf Wasser- oder Ölbasis und von durch Strahlung aushärtende Druckfarbe. Ferner findet der Reiniger Anwendung beim Reinigen von Druckzylindern, Druckwalzen und Oberflächen von Druckmaschinen, bevorzugt zum Reinigen von Druckmaschinen zum konventionellen Drucken sowie von Druckformen, zum Beispiel bei Unterbrechung des Druckvorgangs oder bei non-impact-Druckverfahren. Zu den konventionellen Druckverfahren mit Druckformen, bei denen der Reiniger eingesetzt werden kann, zählt das Flachdruckverfahren, der Tiefdruck, der Hochdruck, der Flexodruck und der Siebdruck, besonders hervorzuheben ist der Offset- und der wasserlose Offset-Druck. Zu den non-impact-Druckverfahren ohne Druckform zählen die Elektrophotographie, Ionographie, Magnetographie, Inkjet und Thermographie.

[0120] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die erfindungsgemäße Mikroemulsion zur Reinigung und/oder Entfernung von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Farben, Lacke, Fette, Öle, Harze, Bitumen, Teer, Klebereste, Dichtstoffe, Gummiabrieb, Kosmetik- und Schminkreste sowie Pyrolyseprodukte organischer Verbindungen, insbesondere zur Reinigung und/oder Entfernung von Verschmutzungen, deren organische Bestandteile polymerbasiert sind, beispielsweise Farben, Klebstoffe, Dichtmassen, Polymerschäume, wie beispielsweise Polyurethanschäume, verwendet.

[0121] Insbesondere geeignet ist die erfindungsgemäße Mikroemulsion zur Reinigung und/oder Entfernung angetrockneter Farben und Kleber.

[0122] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen zur Reinigung von mit Farbstoffresten verunreinigten Werkzeugen, insbesondere Werkzeugen zum Auftragen von Farben, wie beispielsweise Pinsel, Farbrollen oder Farbsprühgeräte verwendet.

[0123] Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen insbesondere bei polymerbasierten Anschmutzungen hervorragende Reinigungsleistungen zeigen.

[0124] Überraschend wurde ebenfalls gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen zur Entfernung von organischen Pyrolyseprodukten geeignet sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen zur Reinigung von Backöfen, Kaminscheiben oder einem Grill verwendet.

[0125] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zur Reinigung, umfassend die folgenden Schritte:

a) Applizieren einer erfindungsgemäßen Mikroemulsion auf eine verunreinigte Oberfläche,
b) gegebenenfalls Einwirkenlassen der Mikroemulsion, und
c) Entfernen der Verunreinigung.

[0126] Es hat sich gezeigt, dass insbesondere beim Entfernen polymerbasierter Verunreinigungen eine Einwirkzeit von vorzugsweise 1 Minute bis zu 2 Tagen, weiter bevorzugt 5 Minuten bis 1 Stunde, beispielsweise 10 bis 30 Minuten das Ablösen der polymerbasierten Verunreinigung erheblich erleichtert.

[0127] Lange Einwirkzeiten sind mit den erfindungsgemäßen Mikroemulsionen problemlos möglich, da der Dampfdruck im Verhältnis zu konventionellen lösemittelbasierten Reinigern gering ist.

Beispiele

Verwendete Komponenten:

[0128] Das verwendete Trinkwasser zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus: pH = 8.0, Natrium 14 mg/l Kalium 2,7 mg/l, Calcium 60mg/l, Magnesium 14 mg/l, Nitrat 34.9 mg/l, Chlorid 46.1 mg/l.

[0129] Rapsmethylester (RME) ist ein Esteröl der Firma Overlack.

[0130] Oktyloktanoat (Oktansäureoktylester) ist ein Esteröl der Firma Sigma Aldrich.

[0131] Ölsäureethylester der Firma Sigma Aldrich.

[0132] Methyllaurat der Firma Sigma Aldrich.

[0133] Di Basic Ester: Mischung aus Dimethylsuccinat (33 Gew.%), Dimethyladipat (33 Gew.%), Dimethylglutarat (33 Gew. %) und Methanol (0,2 Gew.%) der Firma Caldic.

[0134] Isopropylmyristat der Firma Sigma Aldrich.

[0135] Triumphnetzer ZSG (AOT, Sulfobernsteinsäure 1,4-bis-(2-ethylhexyl)ester, Natriumsalz ist ein anionisches Tensid der Firma Zschimmer und Schwarz; Wirkstoffgehalt 69%).

[0136] Tween 21 ist ein Polyoxyethylen (4) Sorbitan Monolaurat der Firma Sigma Aldrich, Wirkstoffgehalt 100%.

[0137] Tween 40 ist ein Polyoxyethylen (20) Sorbitan Monopalmitat der Firma Sigma Aldrich, Wirkstoffgehalt 100%.

[0138] Tween 80 ist ein Polyoxyethylen (20) Sorbitan Monooleat der Firma Sigma Aldrich, Wirkstoffgehalt 100%.

[0139] Emulan EL ist ein ethoxyliertes Rizinusöl der Firma BASF, Wirkstoffgehalt 100%; HLB: 14.

[0140] Brij S100-PA-(SG) ist ein PEG-100 Stearylether der Firma Croda, Wirkstoffgehalt 100%.

[0141] Novel TDA-40 ist ein PEG-40 Isotridecylether der Firma Sasol, Wirkstoffgehalt 100%.

[0142] Novel 2426-100 ist ein PEG C_{20-28} Alkylether der Firma Sasol mit etwa 100 EO Einheiten, Wirkstoffgehalt 100%; HLB: 18,3.

[0143] Emuldac AS-80 ist ein PEG 80 C_{16-18} Alkylether der Firma Sasol, Wirkstoffgehalt 100%.

[0144] Kaliumnatriumtartrat 4 Hydrat, Trinatriumcitrat 2 Hydrat, Dinatriumhyrogenphosphat 2 Hydrat, Natriumgluconat (kristallwassserfrei), Calciumchlorid (kristallwassserfrei), Natriumchlorid (kristallwassserfrei).

[0145] Akachemie Solupast D Löser (0203) der Firma PUFAS Werk KG: Mischung aus N-Butylacetat (50-100 %), schwere Erdöldestillate, mit Wasserstoff behandelt (10-25 %) und ethoxylierter C_{13}-Oxoalkohol (≤ 2,5 %).

[0146] Pinselreiniger der Firma PUFAS Werk KG: Mischung aus Testbenzin (50-100 %), ethoxylierter C_{13}-Oxoalkohol (2,5-10 %), Solvent Naphtha leicht (2,5-10 %), 1,2,4-Trimethylbenzol (2,5-10 %) und Dipropylenglykolmonomethylether (2,5-10 %).

[0147] Praktiker Buntlack rot auf Alkydharzbasis der Firma Faust.

[0148] Praktiker 2 in 1 Buntlack rot auf Acrylbasis der Firma Faust.

[0149] Acryl-Dichtmasse der Firma Faust.

[0150] Bausilikon der Firma Faust.

[0151] Pattex Gel der Firma Henkel.

[0152] Pinsel der Firma Wistoba Nr. 1000 02, helle Borsten, Breite 14 mm, Länge 33 mm.

[0153] Edelstahlplatten (Werkstoffnummer 1.4571).

[0154] Die Temperaturstabilität der Mikroemulsionen wurde in einem thermostatisierten Gefäß durch visuelle Begutachtung bestimmt. Die Temperatur-Phasengrenzen des einphasigen Mikroemulsionsbereichs konnten aufgrund der drastisch ansteigenden Trübheit bei Über- oder Unterschreiten des Stabilitätsfensters erkannt werden. Lamellare Phasen wurden mit Hilfe von gekreuzten Polarisatoren bestimmt. In den für die Beispiele angegebenen Stabilitätsbereichen können Mikroemulsionen mit lamellaren Phasen koexistieren.

[0155] Die Gesamttensidgehalte beziehen sich auf die Wirkstoffanteile der tensidischen Komponenten sowie des Boosters. Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Inhaltsstoffe.

Beispiel 1

[0156]

Triumphnetzer: 10,72%
Tween 21: 4,21%
Oktyloktanoat: 21,52%
Wasser: 61,53%
Kaliumnatriumtartrat 4 Hydrat: 0,73%
Brij S100-PA-(SG): 1,29%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen 5C° und 34°C, Gesamttensidgehalt 12,9%.

Beispiel 2

[0157]

Triumphnetzer: 7,24%
Tween 21: 6,45%
Oktyloktanoat: 21,24%
Wasser: 62,00%
Kaliumnatriumtartrat 4 Hydrat: 1,77%
Brij S100-PA-(SG): 1,30%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 45°C, Gesamttensidgehalt 12,7%.

Beispiel 3

[0158]

Triumphnetzer: 8,22%
Tween 21: 5,99%
Oktyloktanoat: 21,22%
Wasser: 61,87%
Dinatriumhyrogenphosphat 2 Hydrat: 1,40%
Brij S100-PA-(SG): 1,30%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 44°C, Gesamttensidgehalt 13,0%.

Beispiel 4

[0159]

Triumphnetzer: 10,70%
Tween 21: 4,05%
Oktyloktanoat: 21,38%
Wasser: 61,18%
Natriumgluconat: 1,41%
Brij S100-PA-(SG): 1,28%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen 5°C und 38°C, Gesamttensidgehalt 12,7%.

Beispiel 5

[0160]

Triumphnetzer: 6,91%
Tween 40: 5,89%
Ölsäureethylester: 26,14%
Wasser: 58,93%
$CaCl_2$: 0,94%
Brij S100-PA-(SG): 1,19%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 48°C, Gesamttensidgehalt 11,9%.

Beispiel 6

[0161]

Triumphnetzer: 12,52%
Tween 21: 4,73%
Oktyloktanoat: 24,99%
Wasser: 55,58%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 0,71%
Brij S100-PA-(SG): 1,47%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 45°C, Gesamttensidgehalt 14,8%.

Beispiel 7

[0162]

Triumphnetzer: 8,96%
Tween 21: 5,29%
Oktyloktanoat: 33,95%
Wasser: 49,33%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,17%
Brij S100-PA-(SG): 1,30%

Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 43°C, Gesamttensidgehalt 12,8%.

Beispiel 8

[0163]

Triumphnetzer: 7,38%
Tween 21: 2,21%
Oktyloktanoat: 22,24%
Wasser: 65,33%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,50%
Novel 24/26-100: 1,34%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen 5C° und 30°C, Gesamttensidgehalt 8,7%.

Beispiel 9

[0164]

Triumphnetzer: 10,66%
Tween 21: 3,44%
Oktyloktanoat: 21,19%
Wasser: 61,34%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,44%
Emuldac AS-80: 1,93%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen 5C° und 35°C, Gesamttensidgehalt 12,7%.

Beispiel 10

[0165]

Triumphnetzer: 8,52%
Tween 21: 6,27%
Oktyloktanoat: 21,14%
Wasser: 61,99%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,44%
Novel TDA-40: 0,64%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 45°C, Gesamttensidgehalt 12,8%.

Beispiel 11

Triumphnetzer: 11,56%

[0166]

Tween 40: 3,47%
Ölsäureethylester: 21,29%
Wasser: 61,07%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,32%
Brij S100-PA-(SG): 1,29%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen 6C° und 47°C, Gesamttensidgehalt 12,7%.

Beispiel 12

[0167]

Triumphnetzer: 8,35%
Tween 40: 3,11%
Methyllaurat: 26,41%

Wasser: 60,26%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 0,88%
Brij S100-PA-(SG): 0,99%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 53°C, Gesamttensidgehalt 9,9%.

Beispiel 13

[0168]

Triumphnetzer: 6,56%
Emulan EL: 1,61%
RME: 27,76%
Wasser: 62,87%
NaCl : 0,47%
Brij S100-PA-(SG): 0,73%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt unter 10 und 30°C, Gesamttensidgehalt 6,9 %.

Beispiel 14

[0169]

Triumphnetzer: 7,44%
Tween 21: 5,50%
Oktyloktanoat: 12,88%
Di Basic Ester: 8,74%
Wasser: 62,81%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,46%
Brij S100-PA-(SG): 1,17%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und >60°C, Gesamttensidgehalt 11,8%.

Beispiel 15

[0170]

Triumphnetzer: 8,35%
Tween 21: 5,79%
Oktyloktanoat: 21,20%
Wasser: 61,94%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,43%
Brij S100-PA-(SG): 1,29%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 44°C, Gesamttensidgehalt 12,8%.

Beispiel 16

[0171]

Triumphnetzer: 8,39%
Tween 40: 6,04%
Methyllaurat: 29,83%
Wasser: 53,32%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,15%
Brij S100-PA-(SG): 1,27%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und über 60°C, Gesamttensidgehalt 13,1%.

Beispiel 17

[0172]

Triumphnetzer: 6,94%
Tween 80: 6,00%
Ölsäureethylester: 26,07%
Wasser: 58,87%
$CaCl_2$: 0,95%
Brij S100-PA-(SG): 1,17%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 48°C, Gesamttensidgehalt 12,0%.

Beispiel 18

[0173]

Triumphnetzer: 5,24%
Tween 21: 4,74%
Oktyloktanoat: 26,70%
Wasser: 61,41%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,29%
Brij S100-PA-(SG): 0,62%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen <0°C und 33°C, Gesamttensidgehalt 9,0%.

Beispiel 19

[0174]

Triumphnetzer: 11,51%
Tween 21: 3,61%
Oktyloktanoat: 21,35%
Wasser: 61,17%
Kaliumnatriumtartrat 4 Hydrat: 1,05%
Brij S100-PA-(SG): 1,31%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen 12C° und 50°C, Gesamttensidgehalt 12,9%.

Beispiel 20

[0175]

Triumphnetzer: 8,92%
Tween 21: 4,40%
Isopropylmyristat: 25,78%
Wasser: 58,35%
Trinatriumcitrat 2 Hydrat: 1,37%
Brij S100-PA-(SG): 1,18%
Stabilitätsbereich der Mikroemulsion liegt zwischen 16.5°C und 50°C, Gesamttensidgehalt 11,7%.

Reinigungsbeispiele:

[0176] Es wurden Reinigungstests mit öllöslicher Farbe (Praktiker Buntlack auf Alkydharzbasis) und wasserlöslicher Farbe (Praktiker 2 in 1 Buntlack auf Acrylbasis) durchgeführt, wobei sowohl Tests mit frischer und eingetrockneter Farbe durchgeführt wurden.

Abreinigung frischer öllöslicher Farbe von Pinseln

[0177] Auf die zu reinigenden Pinsel wurde 1,2g Praktiker Buntlack auf Alkydharzbasis aufgebracht und anschließend in jeweils 100ml Reiniger mehrere Male auf den Becherglasboden ausgedrückt und unter fließendem Wasser ausgespült. Als Reiniger wurden die Mikroemulsionsgemische 1, 12, 14 und als Vergleichsbeispiel der Pinselreiniger der Firma Pufas verwendet. In allen Fällen wurde die Farbe im Wesentlichen vom Pinsel entfernt.

Abreinigung eingetrockneter öllöslicher Farbe von Pinseln

[0178] Auf die zu reinigenden Pinsel wurde 1,2g Praktiker Buntlack auf Alkydharzbasis aufgebracht und 24 Stunden getrocknet. Anschließend wurden die Pinsel in jeweils 100ml Reiniger in einem Becherglas für 48 Stunden eingeweicht. Danach wurden die Pinsel mehrere Male auf den Becherglasboden ausgedrückt und unter fließendem Wasser ausgespült. Als Reiniger wurden die Mikroemulsionsgemische 12 und 14 verwendet. Nach Ausdrücken und Auswaschen mit Wasser war in allen Fällen die eingetrocknete Farbe im Wesentlichen entfernt.

Abreinigung eingetrockneter wasserlöslicher Farbe von Pinseln

[0179] Auf die zu reinigenden Pinsel wurde 1,5g Praktiker 2 in 1 Buntlack auf Acrylbasis aufgebracht und 24 Stunden getrocknet. Anschließend wurden die Pinsel in jeweils 100ml Reiniger in einem Becherglas für 48 Stunden eingeweicht. Danach wurden die Pinsel mehrere Male auf den Becherglasboden ausgedrückt und unter fließendem Wasser ausgespült. Wurde als Reiniger die Mikroemulsionsgemische 1, 12 und 14 verwendet, lösten sich die Farbreste als feste Partikel von den Pinselhaaren und konnten durch Abreiben und Ausspülen mit Wasser im Wesentlichen vom den Pinseln entfernt werden. Der Pinselreiniger der Firma Pufas konnte die eingetrocknete Farbe nicht entfernen.

[0180] Zusätzlich wurden die Reiniger auf die Tauglichkeit zum Abreinigen anderer Materialien hin untersucht. Diese Tests wurden mit Acryl-Dichtmasse, Bausilikon und Klebstoff auf Edelstahlplatten durchgeführt.

Abreinigen von fester Acryl-Dichtmasse

[0181] Auf die mit Aceton gereinigten Edelstahlplatten (Werkstoffnummer 1.4571) wurden jeweils 0,25g der Acryl-Dichtmasse auf eine Fläche von etwa 40x40mm aufgebracht und 24 Stunden an der Luft getrocknet. Danach wurde jeweils 0,5g der Mikroemulsionsgemische 1, 12 und 14, sowie des Lösers Solupast der Firma Pufas auf die Dichtmasse aufgetragen. Nach zwei Stunden Einwirkzeit konnte in allen Fällen die Dichtmasse mit leichter mechanischer Kraft mit Hilfe eines Spatels abgeschabt werden. Nach 24 Stunden Einwirkzeit war der Zustand bei Verwendung der Mikroemulsionsgemische unverändert, im Fall des Lösers Solupast haftete die Dichtmasse wieder fest auf der Stahloberfläche.

Abreinigen von fester Silikondichtmasse

[0182] Auf die mit Aceton gereinigten Edelstahlplatten wurden jeweils 0,40g der Silikondichtmasse auf eine Fläche von etwa 40x40mm aufgebracht und 24 Stunden an der Luft getrocknet. Danach wurde jeweils 0,5g der Mikroemulsionsgemische 1, 12 und 14, sowie des Lösers Solupast der Firma Pufas auf das Silikon aufgetragen. Nach zwei Stunden Einwirkzeit konnte in allen Fällen die Dichtmasse mit leichter mechanischer Kraft mit Hilfe eines Spatels abgehoben werden. Nach 24 Stunden Einwirkzeit war der Zustand bei Verwendung der Mikroemulsionsgemische unverändert, im Fall des Lösers Solupast haftete die Silikonmasse wieder fest auf der Stahloberfläche.

Abreinigen von eingetrocknetem Kleber

[0183] Auf die mit Aceton gereinigten Edelstahlplatten wurden jeweils 0,55g des Pattex-Gels auf eine Fläche von etwa 40x40mm aufgebracht und 24 Stunden an der Luft getrocknet. Danach wurde jeweils 0,5g der Mikroemulsionsgemische 1, 12 und 14, sowie des Lösers Solupast der Firma Pufas auf den Kleber aufgetragen. Nach zwei Stunden Einwirkzeit konnte in allen Fällen der Kleber mit leichter mechanischer Kraft mit Hilfe eines Spatels abgeschabt werden. Nach 24 Stunden Einwirkzeit war der Zustand bei Verwendung der Mikroemulsionsgemische unverändert, im Fall des Lösers Solupast haftete der Kleber wieder fest auf der Stahloberfläche.

Vergleichsbeispiele

Vergleichsversuche: Ersatz von Kohlenwasserstoffölen durch Esteröle in Beispielen aus WO 2008/132202

[0184] Die Beispiele 2 und 5 in WO 2008/132202 (S. 24, 25) wurden für Vergleichsversuche herangezogen. In beiden Fällen wurde die Ölkomponente (Hydroseal G232H in Bsp. 2 und Ketrul D85 in Bsp. 5) durch den Carbonsäureester Rapsmethylester (RME) ersetzt. Außerdem wurde das Massenverhältnis der beiden tensidischen Komponenten (Span 20 und AG 6210 in Bsp. 2 sowie Imwitor 928 und AG 6210 in Bsp. 5) um die in den Beispielen angegebenen Werte herum variiert. Damit sollte der optimale Temperaturstabilitätsbereich für die Mikroemulsionen erfasst werden.

Vergleichsbeispiele zu Beispiel 2 aus WO 2008/132202

[0185] Beispiel 2 aus WO 2008/132202 hat folgende Zusammensetzung (alle Angaben in Gewichts-%):

Wasser	46,45
Hydroseal G 232 H	42,38
AG 6210	5,39
Span 20	4,88
Brij 700	0,90

[0186] Das Gemisch lässt sich von der tensidischen Seite folgendermaßen charakterisieren.

[0187] Die tensidischen Komponenten sind AG 6210 (Aktivgehalt 60 Gew.-%, der Rest ist Wasser), Span 20 (Aktivgehalt 100 Gew.-%) sowie Brij 700 (Aktivgehalt 100 Gew.-%). Alle weiteren Angaben beziehen sich auf die Aktivgehalte der Tenside. Der Gesamttensidgehalt in obigem Beispiel beträgt 9,0%.
Der Massenanteil AG 6210 im Gemisch mit Span 20 (Delta) beträgt 39,9 %.

$$\text{Delta} = \frac{\text{m (Aktivgehalt AG 6210)}}{\text{m (Aktivgehalt AG 6210)} + \text{m (Span 20)}}$$

[0188] Der Massenanteil polymerer Booster (Brij 700) im Gesamttensidgemisch beträgt 10,0%.

$$\text{Massenanteil Booster} = \frac{\text{m (Brij 700)}}{\text{m (Aktivgehalt AG 6210)} + \text{m (Span 20)} + \text{m (Brij 700)}}$$

[0189] Der Stabilitätsbereich der Mikroemulsionsphase beträgt 0 bis 52 °C.

[0190] Wird in Beispiel 2 aus WO 2008/132202 die Ölkomponente Hydroseal G 232 H durch RME ersetzt, lässt sich keine Mikroemulsionsphase erzeugen. Das Tensidgemisch ist nicht effizient genug um alles Wasser und Öl als Mikroemulsion zu emulgieren.

[0191] Deshalb wurde der Gesamttensidgehalt in den Vergleichsbeispielen auf ca. 30% erhöht. Delta wurde um den Wert in Beispiel 2 aus WO 2008/132202 herum variiert; der Massenanteil Booster sowie das Massenverhältnis Wasser zu Öl wurden konstant gehalten auf den Werten von Beispiel 2 aus WO 2008/132202.

[0192] Die folgende Tabelle 1 zeigt die Stabilitätsbereiche der Mikroemulsionen in Abhängigkeit vom Gesamttensidgehalt sowie von Delta. Die Zusammensetzungen der einzelnen Gemische (Vergleichsbeispiele 1 bis 15) sind in Tabelle 3 aufgeführt.

[0193] Das Temperaturverhalten der Gemische wurde bis 75 °C gemessen. Höhere Temperaturen sind für die meisten Anwendungen nicht relevant.

Tabelle 1:

Delta in %	24,9	29,6	35,1	39,2	45,3	50,1
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich		30,1 ≥63°C (Vgl.-Bsp. 1)	29,9 ≥59°C (Vgl.-Bsp. 2)	29,9 ≥52°C (Vgl.-Bsp. 3)	29,5 (Vgl.-Bsp. 4)	29,4 (Vgl.-Bsp. 5)
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich		25,3 ≥64°C (Vgl.-Bsp. 6)	25,2 ≥57°C (Vgl.-Bsp. 7)	25,1 (Vgl.-Bsp. 8)	25,0 (Vgl.-Bsp. 9)	25,0 (Vgl.-Bsp. 10)
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich		20,0 ≥63°C (Vgl.-Bsp. 11)	20,1 (Vgl.-Bsp. 12)			
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich	16,6 ≥69°C (Vgl.-Bsp. 13)	16,0 - (Vgl.-Bsp. 14)				
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich	15,0 - (Vgl. - Bsp. 15)					

[0194] Die Vergleichsbeispiele 1 bis 15 zeigen, dass beim Austausch des Kohlenwasserstofföls durch Esteröl sich Mikroemulsionsphasen erst bei Gesamttensidkonzentrationen oberhalb von 16 % ausbilden. Abgesehen von den recht hohen Temperaturen bei denen die Mikroemulsionsphasen auftreten sind auch die Temperaturfenster recht eng.

Vergleichsbeispiele zu Beispiel 5 aus WO 2008/132202

[0195] Beispiel 5 aus WO 2008/132202 hat folgende Zusammensetzung (alle Angaben in Gewichts-%):

Wasser	43,84
Ketrul D85	48,41
AG 6210	3,94
Imwitor 928	3,22
C12E190	0,59

[0196] Das Gemisch lässt sich von der tensidischen Seite folgendermaßen charakterisieren.

[0197] Die tensidischen Komponenten sind AG 6210 (Aktivgehalt 60 Gew.-%, der Rest ist Wasser), Imwitor 928 (Aktivgehalt 100 Gew.-%) sowie C12E190 (Aktivgehalt 100 Gew.-%). Alle weiteren Angaben beziehen sich auf die Aktivgehalte der Tenside.

[0198] Der Gesamttensidgehalt in obigem Beispiel beträgt 6,2%.

[0199] Der Massenanteil AG 6210 im Gemisch mit Imwitor 928 (Delta) beträgt 42,3 %.

$$\text{Delta} = \frac{\text{m (Aktivgehalt AG 6210)}}{\text{m (Aktivgehalt AG 6210)} + \text{m (Imwitor 928)}}$$

[0200] Der Massenanteil polymerer Booster (C12E190) im Gesamttensidgemisch beträgt 9,6%.

$$\text{Massenanteil Booster} = \frac{\text{m (C12E190)}}{\text{m (Aktivgehalt AG 6210)} + \text{m (Imwitor 928)} + \text{m (C12E190)}}$$

[0201] Der Stabilitätsbereich der Mikroemulsionsphase beträgt 15 bis 75°C.

[0202] Wird in Beispiel 5 aus WO 2008/132202 die Ölkomponente Ketrul D85 durch RME ersetzt, lässt sich keine Mikroemulsionsphase erzeugen. Das Tensidgemisch ist nicht effizient genug um alles Wasser und Öl als Mikroemulsion zu emulgieren. Deshalb wurde der Gesamttensidgehalt in den Vergleichsbeispielen auf ca. 28% erhöht. Delta wurde um den Wert in Beispiel 5 aus WO 2008/132202 herum variiert; der Massenanteil Booster sowie das Massenverhältnis Wasser zu Öl wurden konstant gehalten auf den Werten von Beispiel 5 aus WO 2008/132202. Als Booster wurde in den Vergleichsbeispielen 16 bis 38 Brij 700 verwendet, welches sich tensidisch gleich verhält wie C12E190.

[0203] Die folgende Tabelle 2 zeigt die Stabilitätsbereiche der Mikroemulsionen in Abhängigkeit vom Gesamttensidgehalt sowie von Delta. Die Zusammensetzungen der einzelnen Gemische (Vergleichsbeispiele 16 bis 38) sind in Tabellen 4a-e aufgeführt.

[0204] Das Temperaturverhalten der Gemische wurde bis 75 °C gemessen. Höhere Temperaturen sind für die meisten Anwendungen nicht relevant.

Tabelle 2:

Delta in %	23,0	27,8	32,1	36,9	39,6	41,9	46,0
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich		28,5 72-74°C (Vgl.-Bsp. 16)	28,5 ≥66°C (Vgl.-Bsp. 17)	28,6 ≥62°C (Vgl.-Bsp. 18)	28,4 ≥59°C (Vgl.-Bsp. 19)	28,4 56-74°C (Vgl.-Bsp. 20)	- (Vgl.-Bsp. 21)
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich		22,7 67-72°C (Vgl.-Bsp. 22)	22,4 ≥67°C (Vgl.-Bsp. 23)	22,6 ≥63°C (Vgl.-Bsp. 24)	22,5 - (Vgl.-Bsp. 25)	22,6 - (Vgl.-Bsp. 26)	
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich		20,0 69-74°C (Vgl.-Bsp. 27)	20,0 ≥66°C (Vgl.-Bsp. 28)	20,0 - (Vgl.-Bsp. 29)	20,0 - (Vgl.-Bsp.30)	20,0 - (Vgl.-Bsp. 31)	
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich		18,1 ≥69°C (Vgl.-Bsp. 32)	18,0 66-74°C (Vgl.-Bsp. 33)				
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich	14,9 ≥74°C (Vgl.-Bsp. 34)	15,0 ≥69°C (Vgl.-Bsp. 35)	15,0 - (Vgl.-Bsp. 36)				
Gesamttensidgehalt % Mikroemulsionsstabilitätsbereich	13,0 - (Vgl.-Bsp. 37)	13,1 - (Vgl.-Bsp. 38)					

[0205] Die Vergleichsbeispiele 16 bis 38 zeigen, dass beim Austausch des Kohlenwasserstofföls durch Esteröl sich Mikroemulsionsphasen erst bei Gesamttensidkonzentrationen ab etwa 15 % ausbilden. Abgesehen von den recht hohen Temperaturen bei denen die Mikroemulsionsphasen auftreten sind auch die Temperaturfenster recht eng.

Fazit

[0206] Der Austausch des Kohlenwasserstofföls durch Esteröl in den Beispielen 2 und 5 von WO 2008/132202 führt zu Mikroemulsionssystemen mit recht engen Temperaturstabilitätsfenstern. Es sind außerdem verhältnismäßig hohe Gesamttensidkonzentrationen nötig. Im Gegensatz dazu erlauben die Tensidmischungen gemäß der Erfindung für Esteröle deutlich geringere Gesamttensidkonzentrationen und auch weitere Temperaturfenster, die zudem in einem für Reinigeranwendungen besseren Temperaturbereich liegen (siehe Beispiele 1-20).

Zusammensetzung der Mikroemulsionsgemische in Massen-%

[0207] Bei AG 6210 beziehen sich die Angaben auf die 60 %ige wässrige Lösung. Bei allen anderen Substanzen ist der Aktivgehalt 100%.

[0208] Das Massenverhältnis Wasser zu RME wurde aus Gründen der Systematik für die Vergleichsbeispiele 1 bis 15 (Tabellen 3a-c) und 16 bis 38 (Tabellen 4a-e) jeweils konstant gehalten. Der Wasseranteil setzt sich aus dem in den Tabellen angegebenen Wasser und dem Wasseranteil von AG 6210 zusammen. Kleinere Abweichungen zwischen den Beispielen sind für das Phasenverhalten der Mischungen von vernachlässigbarer Bedeutung.

Vergleichsbeispiele zu Beispiel 2 aus WO 2008/132202

[0209]

Tabelle 3a:

	Vgl.-Bsp. 1	**Vgl.-Bsp. 2**	**Vgl.-Bsp. 3**	**Vgl.-Bsp. 4**	**Vgl.-Bsp. 5**
Wasser	31,94	31,54	30,41	30,12	29,69
RME	32,61	32,64	32,70	32,35	32,12
AG 6210	13,39	15,58	17,58	20,06	22,09
Span 20	19,10	17,29	16,36	14,55	13,20
Brij 700	2,96	2,95	2,95	2,92	2,90

Tabelle 3b:

	Vgl.-Bsp. 6	**Vgl.-Bsp. 7**	**Vgl.-Bsp. 8**	**Vgl.-Bsp. 9**	**Vgl.-Bsp. 10**
Wasser	35,11	34,77	33,60	32,95	32,19
RME	35,13	35,07	35,36	35,25	35,26
AG 6210	11,24	13,12	14,79	17,00	18,83
Span 20	16,04	14,56	13,77	12,33	11,25
Brij 700	2,48	2,48	2,48	2,47	2,47

Tabelle 3c:

	Vgl.-Bsp. 11	**Vgl.-Bsp. 12**	**Vgl.-Bsp. 13**	**Vgl.-Bsp. 14**	**Vgl.-Bsp. 15**
Wasser	38,72	38,45	43,40	41,17	44,34
RME	37,64	37,48	37,52	39,97	38,44
AG 6210	8,93	10,47	6,15	7,12	5,55
Span 20	12,74	11,62	11,13	10,17	10,05

(fortgesetzt)

	Vgl.-Bsp. 11	Vgl.-Bsp. 12	Vgl.-Bsp. 13	Vgl.-Bsp. 14	Vgl.-Bsp. 15
Brij 700	1,97	1,98	1,80	1,57	1,62

Vergleichsbeispiele zu Beispiel 5 aus WO 2008/132202

[0210]

Tabelle 4a:

	Vgl.-Bsp. 16	Vgl.-Bsp. 17	Vgl.-Bsp. 18	Vgl.-Bsp. 19	Vgl.-Bsp. 20
Wasser	29,94	29,08	28,19	28,06	27,63
RME	36,75	36,84	36,85	36,74	36,77
AG 6210	11,95	13,88	15,96	16,96	17,98
Imwitor 928	18,63	17,49	16,28	15,51	14,92
Brij 700	2,73	2,71	2,74	2,73	2,70

Tabelle 4b:

	Vgl.-Bsp. 21	Vgl.-Bsp. 22	Vgl.-Bsp. 23	Vgl.-Bsp. 24	Vgl.-Bsp. 25
Wasser	27,29	34,03	33,37	32,69	32,75
RME	36,47	39,49	39,91	39,64	39,36
AG 6210	19,72	9,50	10,82	12,60	13,42
Imwitor 928	13,87	14,81	13,72	12,92	12,26
Brij 700	2,65	2,17	2,18	2,15	2,21

Tabelle 4c:

	Vgl.-Bsp. 26	Vgl.-Bsp. 27	Vgl.-Bsp. 28	Vgl.-Bsp. 29	Vgl.-Bsp. 30
Wasser	31,66	35,67	34,91	34,48	34,32
RME	39,94	40,95	41,28	41,05	40,91
AG 6210	14,33	8,39	9,64	11,14	11,92
Imwitor 928	11,91	13,08	12,23	11,43	10,89
Brij 700	2,16	1,91	1,94	1,90	1,96

Tabelle 4d:

	Vgl.-Bsp. 31	Vgl.-Bsp. 32	Vgl.-Bsp. 33	Vgl.-Bsp. 34	Vgl.-Bsp. 35
Wasser	33,67	36,91	36,29	39,62	38,89
RME	41,27	41,98	42,22	43,43	43,61
AG 6210	12,64	7,57	8,70	5,17	6,28
Imwitor 928	10,51	11,81	11,04	10,36	9,79
Brij 700	1,91	1,73	1,75	1,42	1,43

Tabelle 4e:

	Vgl.-Bsp. 36	Vgl.-Bsp. 37	Vgl.-Bsp. 38		
Wasser	38,30	40,78	40,13		
RME	43,80	44,42	44,60		
AG 6210	7,25	4,51	5,48		
Imwitor 928	9,19	9,05	8,54		
Brij 700	1,46	1,24	1,25		

Patentansprüche

1. Wässrige Mikroemulsion umfassend

a) einen oder mehrere flüssige Carbonsäureester zur Ausbildung einer Ölkomponente,
b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) Salz(e) mit einem oder mehreren Kationen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Ammonium,
c) ein oder mehrere Salz(e) von Sulfobernsteinsäureester,
d) ein oder mehrere nichtionische(s) Tensid(e) ausgewählt aus alkoxyliertem Sorbitanester und alkoxyliertem Pflanzenöl, und
e) einem oder mehreren Booster(n) in Form eines hydrophilen polymeren Additivs, bestehend aus einer wasserlöslichen Einheit, die an mindestens einem Kettenende eine hydrophobe, wasserunlösliche Gruppe mit einem Molekulargewicht von 80 bis 500 g/mol aufweist und das Molmassenverhältnis der wasserlöslichen Einheit zu den hydrophoben, waserunlöslichen Gruppen 7 bis 200 beträgt; oder

der Booster ein Alkoholethoxylat aus einem C_8-C_{20} Alkohol mit 25 bis 500 Ethoxy-Gruppen ist.

2. Wässrige Mikroemulsion gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flüssige Carbonsäureester 6 bis 22, bevorzugt 10 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist.

3. Wässrige Mikroemulsion gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flüssige Carbonsäureesterester ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ester aus einwertigem Alkohol und Mono- oder Dicarbonsäure und Ester aus zweiwertigem Alkohol und Monocarbonsäure, besonders bevorzugt sind die Ester einwertiger Alkohole mit Monocarbonsäuren, im Speziellen ist der flüssige Carbonsäureester ein Ester aus einer C_{10}-C_{22}-Monocarbonsäure und Methanol, vorzugsweise Dodekansäuremethylester oder Rapsölmethylester.

4. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flüssige Carbonsäureester in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion vorliegt.

5. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis des flüssigen Carbonsäureesters (Komponente (a)) zur Summe der Komponenten (c), (d) und (e) 1,5 bis 10, bevorzugt 2,5 bis 8, insbesondere 3 bis 8 oder 4 bis 8 beträgt.

6. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz der Sulfobernsteinsäureester ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diester von Sulfobernsteinsäure-Alkalisalz mit C_6-C_{10}-Alkoholen, Monoester von Sulfobernsteinsäure-Dialkalisalz mit C_8-C_{12}-Alkoholen und Monoester von Sulfobernsteinsäure-Dialkalisalz mit ethoxylierten C_{10}-C_{14}-Alkoholen, im Speziellen ist das Salz der Sulfobernsteinsäureester das Natriumsalz des Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester.

7. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz der Sulfobernsteinsäureester in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion, vorliegt.

8. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**

dass das Salz der Sulfobernsteinsäureester in einer Menge von 30 bis 75 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (c), (d) und (e), vorliegt.

9. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus ethoxyliertem Sorbitanester und/oder ethoxyliertem Pflanzenöl, bevorzugt ist das nichtionische Tensid ein ethoxylierter Sorbitan monoester mit einem gesättigten oder ungesättigtem C_{12}-C_{18}-Fettsäurerest oder ethoxyliertes Rizinusöl; im Speziellen ist das nichtionische Tensid ethoxylierter Sorbitanester und/oder ethoxyliertes Pflanzenöl mit einem HLB-Wert von 11 bis 17, vorzugsweise 12 bis 16 oder 13 bis 16.

10. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Booster ein Alkoholethoxylat aus einem C_8-C_{20} Alkohol mit 50 bis 200 Ethoxy-Gruppen ist.

11. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Booster in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 7 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (c), (d) und (e), vorliegt.

12. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumgluconat, Natriumeitrat, Trinatriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Calciumacetat und Magnesiumacetat, bevorzugt ist das Salz ein Acetat, insbesondere Calciumacetat und/oder Magnesiumacetat.

13. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Summe der Komponenten (c), (d) und (e) in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%; bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, weiter bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% oder 4 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion, vorliegt.

14. Wässrige Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mikroemulsion als bikontinuierliche Mikroemulsion vorliegt.

15. Verwendung der Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche
als Reinigungsmittel, insbesondere zur Entfernung ölartiger Verschmutzungen oder
zur Reinigung und/oder Entfernung von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Farben, Lacke, Fette, Öle, Harze, Bitumen, Teer, Klebereste, Dichtstoffe, Gummiabrieb, Kosmetik- und Schminkreste sowie Pyrolyseprodukte organischer Verbindungen, insbesondere zur Reinigung und/oder Entfernung von Verschmutzungen deren organische Bestandteile polymerbasiert sind, beispielsweise Farben, Klebstoffe, Dichtmassen, Polymerschäume oder
zur Reinigung von mit Farbstoffresten verunreinigten Werkzeugen, insbesondere Werkzeugen zum Auftragen von Farben, beispielsweise Pinsel, Farbrollen oder Farbsprühgeräte oder
zur Reinigung von Backöfen, Kaminscheiben oder einem Grill.

16. Verfahren zum Reinigen umfassend die folgenden Schritte

a) Applizieren einer Mikroemulsion gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche auf eine verunreinigte Oberfläche,
b) gegebenenfalls Einwirklassen der Mikroemulsion, und
c) Entfernen der Verunreinigung.

Claims

1. An aqueous microemulsion, comprising:

a) one or more liquid carboxylic acid ester(s) to form an oil component;
b) one or more water-soluble salt(s) with one or more cation(s), preferably selected from the group consisting of sodium, potassium, calcium, magnesium and ammonium;
c) one or more salt(s) of sulfosuccinate esters;
d) one or more non-ionic surfactant(s) selected from alkoxylated sorbitan ester and alkoxylated vegetable oil; and

e) one or more booster(s) in the form of a hydrophilic polymeric additive consisting of a water-soluble moiety having a hydrophobic, water-insoluble group with a molecular weight of from 80 to 500 g/mol on at least one chain terminal, and the molar mass ratio of the water-soluble moiety to the hydrophobic, water-insoluble groups is from 7 to 200; or
said booster is an alcohol ethoxylate of a C_8-C_{20} alcohol with from 25 to 500 ethoxy groups.

2. The aqueous microemulsion according to claim 1, **characterized in that** said liquid carboxylic acid ester has from 6 to 22, preferably from 10 to 22, carbon atoms.

3. The aqueous microemulsion according to claim 1 or 2, **characterized in that** said liquid carboxylic acid ester is selected from the group consisting of esters of a monohydric alcohol and a mono- or dicarboxylic acid, and esters of a dihydric alcohol and a monocarboxylic acid, more preferably esters of monohydric alcohols with monocarboxylic acids, in particular, said liquid carboxylic acid ester is an ester derived from a C_{10}-C_{22} monocarboxylic acid and methanol, preferably dodecanoic acid methyl ester or rapeseed oil methyl ester.

4. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said liquid carboxylic acid ester is contained in an amount of from 10 to 40% by weight, preferably from 20 to 35% by weight, respectively based on the total weight of the microemulsion.

5. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the weight ratio of the liquid carboxylic acid ester (component a)) to the sum of components c), d) and e) is from 1.5 to 10, preferably from 2.5 to 8, especially from 3 to 8, or from 4 to 8.

6. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said salt of sulfosuccinate esters is selected from the group consisting of diesters of sulfosuccinic acid alkali salt with C_6-C_{10} alcohols, monoesters of sulfosuccinic acid dialkali salt with C_8-C_{12} alcohols, and monoesters of sulfosuccinic acid dialkali salt with ethoxylated C_{10}-C_{14} alcohols, in particular, said salt of sulfosuccinate esters is the sodium salt of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate.

7. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said salt of sulfosuccinate esters is contained in an amount of from 1 to 10% by weight, preferably in an amount of from 2 to 5% by weight, respectively based on the total weight of the microemulsion.

8. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said salt of sulfosuccinate esters is contained in an amount of from 30 to 75% by weight, preferably in an amount of from 40 to 70% by weight, respectively based on the total weight of components c), d) and e).

9. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said non-ionic surfactant is selected from ethoxylated sorbitan ester and/or ethoxylated vegetable oil, preferably said non-ionic surfactant is an ethoxylated sorbitan monoester with a saturated or unsaturated C_{12}-C_{18} fatty acid radical, or ethoxylated castor oil; in particular, said non-ionic surfactant is an ethoxylated sorbitan ester and/or ethoxylated vegetable oil having an HLB value of from 11 to 17, preferably from 12 to 16, or from 13 to 16.

10. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said booster is an alcohol ethoxylate of a C_8-C_{20} alcohol with from 50 to 200 ethoxy groups.

11. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said booster is contained in an amount of from 3 to 20% by weight, preferably from 5 to 15% by weight, especially from 7 to 15% by weight, respectively based on the total weight of components c), d) and e).

12. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said salt is selected from the group consisting of sodium sulfate, sodium chloride, sodium gluconate, sodium citrate, trisodium phosphate, disodium hydrogenphosphate, potassium sulfate, potassium chloride, ammonium sulfate, ammonium chloride, magnesium sulfate, magnesium chloride, calcium chloride, calcium acetate, and magnesium acetate, preferably said salt is an acetate, especially calcium acetate and/or magnesium acetate.

13. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the sum of components c), d) and e) is contained in an amount of from 2 to 20% by weight, preferably from 3 to 15% by weight,

more preferably from 3 to 10% by weight, especially from 3 to 8% by weight, or from 4 to 8% by weight, respectively based on the total weight of the microemulsion.

14. The aqueous microemulsion according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said microemulsion is in the form of a bicontinuous microemulsion.

15. Use of the microemulsion according to one or more of the preceding claims
as a cleaning agent, especially for removing oily soils; or
for cleaning and/or removing compounds selected from the group consisting of inks, paints, grease, oils, resins, bitumen, tar, adhesive residues, sealing compositions, abraded rubber, cosmetics and makeup residues, as well as pyrolysis products of organic compounds, especially for cleaning and/or removing soils whose organic components are polymer-based, for example, paints, adhesives, sealing compositions, polymer foams; or
for cleaning tools contaminated with paint residues, especially tools for applying paints, for example, paintbrushes, paint rollers or paint-spraying devices; or
for cleaning baking ovens, fireplace glass panels or a grill.

16. A process for cleaning, comprising the following steps:

a) applying a microemulsion according to one or more of the preceding claims to a contaminated surface;
b) optionally allowing the microemulsion to act for some time; and
c) removing the contaminant.

Revendications

1. Microémulsion aqueuse, comprenant :

a) un ou plusieurs esters d'acide carboxylique liquides pour former un composant huileux,
b) un ou plusieurs sels hydrosolubles avec un ou plusieurs cations, de préférence choisis dans le groupe consistant en sodium, potassium, calcium, magnésium et ammonium,
c) un ou plusieurs sels d'esters d'acide sulfosuccinique,
d) un ou plusieurs tensioactifs non ioniques choisis parmi un ester de sorbitan alcoxylé et une huile végétale alcoxylée, et
e) un ou plusieurs boosters sous forme d'un additif polymérique hydrophile, consistant en une unité hydrosoluble ayant un groupe hydrophobe insoluble dans l'eau ayant un poids moléculaire de 80 à 500 g/mol en au moins une extrémité de chaîne, et le rapport des masses molaires entre l'unité hydrosoluble et les groupes hydrophobes insolubles dans l'eau est de 7 à 200, ou
ledit booster est un éthoxylate d'alcool provenant d'un alcool en C_8 à C_{20} avec 25 à 500 groupes éthoxy.

2. Microémulsion aqueuse selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'ester d'acide carboxylique liquide présente de 6 à 22, de préférence de 10 à 22, atomes de carbone.

3. Microémulsion aqueuse selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'ester d'acide carboxylique liquide est choisi dans le groupe consistant en esters d'alcool monohydrique et d'acide mono- ou dicarboxylique, et esters d'alcool dihydrique et d'acide monocarboxylique, de préférence encore des esters d'alcools monohydriques avec des acides monocarboxyliques, et notamment ledit ester d'acide carboxylique liquide est un ester d'un acide monocarboxylique en C_{10} à C_{22} et méthanol, de préférence l'ester méthylique d'acide dodécanoïque, ou l'ester méthylique d'huile de colza.

4. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'ester d'acide carboxylique liquide est présent dans une quantité de 10 à 40 % en poids, de préférence de 20 à 35 % en poids, respectivement par rapport au poids total de la microémulsion.

5. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport pondéral de l'ester d'acide carboxylique liquide (composant a)) à la somme des composants (c), (d) et (e) est de 1,5 à 10, de préférence de 2,5 à 8, notamment de 3 à 8, ou de 4 à 8.

6. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit sel

d'esters d'acide sulfosuccinique est choisi dans le groupe consistant en diesters d'un sel alcalin de l'acide sulfosuccinique avec des alcools en C_6 à C_{10}, monoesters d'un sel dialcalin de l'acide sulfosuccinique avec des alcools en C_8 à C_{12}, et monoesters d'un sel dialcalin de l'acide sulfosuccinique avec des alcools C_{10} à C_{14} éthoxylés, et notamment ledit sel d'esters d'acide sulfosuccinique est le sel de sodium du sulfosuccinate de di-2-éthylhexyle.

7. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit sel d'esters d'acide sulfosuccinique est présent dans une quantité de 1 à 10 % en poids, de préférence dans une quantité de 2 à 5 % en poids, respectivement par rapport au poids total de la microémulsion.

8. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit sel d'esters d'acide sulfosuccinique est présent dans une quantité de 30 à 75 % en poids, de préférence dans une quantité de 40 à 70 % en poids, respectivement par rapport à la somme des composants (c), (d) et (e).

9. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit tensioactif non ionique est choisi parmi un ester de sorbitan éthoxylé et/ou une huile végétale éthoxylée, de préférence ledit tensioactif non ionique est un monoester de sorbitan éthoxylé avec un résidu d'acide gras en C_{12} à C_{18} saturé ou non saturé, ou de l'huile de ricin éthoxylée, et notamment ledit tensioactif non ionique est un ester de sorbitan éthoxylé et/ou une huile végétale éthoxylée ayant une valeur HLB de 11 à 17, de préférence de 12 à 16, ou de 13 à 16.

10. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit booster est un éthoxylate d'alcool provenant d'un alcool en C_8 à C_{20} avec 50 à 200 groupes éthoxy.

11. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit booster est présent dans une quantité de 3 à 20 % en poids, de préférence de 5 à 15 % en poids, notamment de 7 à 15 % en poids, respectivement par rapport au poids total des composants (c), (d) et (e).

12. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit sel est choisi dans le groupe consistant en sulfate de sodium, chlorure de sodium, gluconate de sodium, citrate de sodium, phosphate de trisodium, hydrogénophosphate de sodium, sulfate de potassium, chlorure de potassium, sulfate d'ammonium, chlorure d'ammonium, sulfate de magnésium, chlorure de magnésium, chlorure de calcium, acétate de calcium et acétate de magnésium, de préférence ledit sel est un acétate, notamment l'acétate de calcium et/ou l'acétate de magnésium.

13. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la somme des composants (c), (d) et (e) est présente dans une quantité de 2 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids, de préférence encore de 3 à 10 % en poids, et notamment de 3 à 8 % en poids, ou de 4 à 8 % en poids, respectivement par rapport au poids total de la microémulsion.

14. Microémulsion aqueuse selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la microémulsion se présente comme microémulsion bicontinue.

15. Utilisation de la microémulsion selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes
comme détergent, notamment pour éliminer des taches huileuses, ou
pour nettoyer et/ou éliminer des composés choisis dans le groupe consistant en peintures, vernis, graisses, huiles, résines, bitume, goudron, résidus de colle, matériaux d'étanchéité, traces de gomme, résidus de cosmétiques et débris de maquillage, et des produits de pyrolyse de composés organiques, notamment pour nettoyer et/ou éliminer des taches dont les composants organiques sont basés sur des polymères, par exemple, peintures, adhésifs, compositions d'étanchéité, mousses polymères, ou
pour nettoyer des outils contaminés avec des résidus de peintures, notamment des outils pour appliquer des peintures, par exemple, pinceaux, rouleaux à peinture, ou pistolets de peinture, ou
pour nettoyer des fours, des vitres cheminée, ou un barbecue.

16. Procédé de nettoyage, comprenant les étapes consistant à

a) appliquer une microémulsion selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes sur une surface contaminée,
b) éventuellement faire agir la microémulsion, et
c) éliminer la contamination.

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

- DE 102005049765 A1 **[0007]**
- WO 2008132202 A1 **[0010]**
- DE 102005049765 **[0014] [0069]**
- US 6165962 A **[0015]**
- US 20090093390 A **[0016]**
- US 7018969 B **[0016]**
- US 20050130869 A **[0016]**
- WO 2006004721 A **[0016]**
- US 20040038847 A **[0017]**
- WO 0052128 A **[0017]**
- EP 1780259 A **[0018]**
- DE 19839054 **[0069]**
- WO 2008132202 A **[0184] [0185] [0190] [0191] [0195] [0202] [0206]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **GRIFFIN, W.C.** Classification of Surface Active Agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. CHEM.,* 1949, vol. 1 **[0062]**