

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 340 704 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.12.93**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/72, C11D 3/37,
C11D 3/20, C11D 3/04**

21 Anmeldenummer: **89107879.2**

22 Anmeldetag: **29.04.89**

54 **Wässrige saure Reinigerformulierungen.**

30 Priorität: **05.05.88 DE 3815291**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.11.89 Patentblatt 89/45

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
08.12.93 Patentblatt 93/49

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

56 Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 235 774
DE-A- 2 224 992
FR-A- 1 500 525
FR-A- 2 407 979**

73 Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Baur, Richard, Dr.
Nelkenstrasse 1
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Stoeckigt, Dieter
Koenigstrasse 4
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Neumann, Hans-Werner
Kantstrasse 3
D-6838 Reilingen(DE)
Erfinder: Goertz, Hans-Helmut, Dr.
Am Wurmberg 11
D-6713 Freinsheim(DE)
Erfinder: Wagner, Norbert, Dr.
Frankenstrasse 6
D-6704 Mutterstadt(DE)**

EP 0 340 704 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Wäßrige saure Reinigerformulierungen sind bekannt. Sie enthalten als wesentliche Bestandteile Tenside und Säuren. Die bekannten sauren technischen Reiniger werden beispielsweise in Molkereien eingesetzt, um Niederschläge der Milchsäure zu entfernen. Sie werden außerdem zur Reinigung von Rohrleitungen verwendet, in denen sich insbesondere Ablagerungen von Kalzium- und Magnesium-Carbonaten gebildet haben. Um eine Verlängerung der Einwirkungszeit dieser technischen Reinigersysteme bei der Reinigung harter Oberflächen zu erreichen und damit eine optimale Reinigungsleistung zu gewährleisten, müssen die Reinigerformulierungen eine Mindestviskosität aufweisen, damit ein zu schnelles Abfließen der Formulierung von der zu reinigenden Oberfläche verhindert wird. Die Viskosität der bekannten Reinigerformulierungen wird dadurch eingestellt, daß man Mischungen verschiedener Alkylphenoethoxylate mit unterschiedlichen Ethoxylierungsgraden einsetzt. Durch den ökologisch notwendig gewordenen Austausch der Alkylphenoethoxylate werden jetzt vor allem nichtionische Tenside auf der Basis von alkoxylierten Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäureamiden oder Alkansulfonamiden verwendet. Die Viskosität solcher wäßriger saurer Reinigungsformulierungen ist jedoch noch nicht ausreichend.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige saure Reinigerformulierungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den bekannten sauren technischen Reinigern eine erhöhte Viskosität aufweisen. Die Reinigerformulierungen sollen außerdem lagerstabil sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen sauren Reinigerformulierungen, die Tenside enthalten, und die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an - jeweils bezogen auf das Gewicht der gesamten Formulierung -

- (a) 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids auf der Basis von alkoxylierten Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäureamiden oder Alkansulfonamiden,
- (b) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Polyetherpolyols, das erhältlich ist durch Umsetzung von 2- bis 6-wertigen Alkoholen, die 2 bis 10 C-Atome aufweisen, mit 2 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkylenoxiden und Reaktion dieser Umsetzungsprodukte mit 8 bis 30 C-Atome enthaltenden 1,2-Alkylenoxiden, Alkyl- oder Alkenylglycidethern und
- (c) 1 bis 40 Gew.-% mindestens einer Säure.

Die Reinigerformulierungen können gegebenenfalls weitere, übliche Bestandteile, wie Lösungsvermittler, Korrosionsinhibitoren und Builder enthalten.

Die wäßrigen sauren Reinigerformulierungen enthalten als eine wesentliche Komponente (a) mindestens ein nichtionisches Tensid auf der Basis von alkoxylierten Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäureamiden oder Alkansulfonamiden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Anlagerungsprodukte von 3 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol von jeweils mindestens 8 C-Atome enthaltenden Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäureamiden oder Alkansulfonamiden. Besonders bevorzugt für den Einsatz zur Herstellung der wäßrigen sauren Reinigerformulierungen sind die Anlagerungsprodukte von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol mindestens eines Alkohols mit 10 bis 18 C-Atomen. Als Alkohole kommen vorzugsweise Kokos- oder Talgfettalkohole, Oleylalkohol oder synthetisch hergestellte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen in Betracht. Die synthetischen Alkohole werden beispielsweise nach dem Oxo-Verfahren oder Ziegler-Verfahren hergestellt. Bevorzugt zur Anwendung gelangende Alkohole sind beispielsweise Isodekanol, Dekanol, Isotridekanol sowie Mischungen aus C₁₃/C₁₅-Fettalkoholgemischen und C₁₆/C₁₈-Fettalkoholgemischen. Die besonders bevorzugt zum Einsatz gelangenden ethoxylierten Fettalkohole enthalten 3 bis 16 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol angelagert. Die Menge an nichtionischen Tensiden in den wäßrigen sauren Reinigerformulierungen beträgt 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%.

Die wäßrigen sauren Reinigerformulierungen enthalten als weitere wesentliche Komponente mindestens ein Polyetherpolyol, das erhältlich ist durch Umsetzung von 2 bis 6-wertigen Alkoholen, die 2 bis 10 C-Atome aufweisen, mit 2 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkylenoxiden und Reaktion dieser Umsetzungsprodukte mit 8 bis 30 C-Atome enthaltenden 1,2-Alkylenoxiden, Alkyl- oder Alkenylglycidethern, Verbindungen dieser Art werden beispielsweise beschrieben in den US-Patentschriften 4 649 224, 4 665 239 und 4 709 099. Die Polyetherpolyole der Komponente (b) werden in einem mindestens 2-stufigen Verfahren hergestellt. In der ersten Verfahrensstufe lagert man Ethylenoxid oder zunächst Ethylenoxid und dann ein Alkylenoxid mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen an einen polyfunktionellen Alkohol mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxygruppen an. In der zweiten Reaktionsstufe wird an das so erhaltene Umsetzungsprodukt mindestens 1 Alkylenoxid mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein Alkyl- oder Alkenylglycidether mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylenrest angelagert. Sofern man in der ersten Reaktionsstufe Mischungen aus Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen einsetzt, kann man entweder statistische Copolymerisate (d.h. die Umsetzung wird mit Mischungen aus Alkylenoxiden durchgeführt) oder Blockcopolymerisate herstellen. Die Blockcopolymerisate entstehen, indem man die zu alkoxylierenden Verbindungen beispiels-

weise zunächst mit Ethylenoxid und dann anschließend mit Propylenoxid oder einem Butylenoxid umgesetzt. Die Alkylenoxide werden in bekannter Weise an 2- bis 6-wertige Alkohole addiert. Bei diesen polyfunktionellen Alkoholen kann es sich um Alkanpolyole, Alkenpolyole, Alkinpolyole oder Oxialkylenpolyole handeln. Beispiele für Alkanpolyole sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, 2,3,4,5-Hexantetrol, Glucose u.a. ähnlich aufgebaute Zucker. Beispiele für Alkenpolyole sind 2-Buten-1,4-diol, 2-Hexen-1,4,6-triol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, 3-Hepten-1,2,6,7-tetrol. Beispiele für Alkinpolyole sind 2-Butin-1,4-diol, 2-Hexin-1,4,6-triol und 4-Octin-1,2,7,8-tetrol. Unter Oxyalkylenglykolen sollen im vorliegenden Zusammenhang Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol u.ä. Verbindungen verstanden werden. Von den genannten polyfunktionellen Alkoholen kommen vorzugsweise Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ethylenglykol und Diethylenglykol zur Herstellung der Polyetherpolyole gemäß (b) in Betracht. An 1 Mol des mehrwertigen Alkohols lagert man mindestens soviel eines Alkylenoxids mit 2 bis 4 C-Atomen an, daß Produkte entstehen, die bis zu 90 Gew.-% Oxyalkyleneinheiten von 2 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkylenoxiden aufweisen. Das in der ersten Stufe der Umsetzung hergestellte Alkylenoxidanlagerungsprodukt kann jedoch auch vollständig aus Oxyethyleneinheiten bestehen. Außer den reinen Ethylenoxidaddukten an die in Betracht kommenden mehrwertigen Alkohole sind solche Umsetzungsprodukte der mehrwertigen Alkohole mit Ethylenoxid und Propylenoxid von Interesse, die Ethylenoxid und Propylenoxid im Gewichtsverhältnis 70 : 30 bis 95 : 5 an einen mehrwertigen Alkohol addiert enthalten. Hierbei kann es sich entweder um statistische Polymerisate oder um Blockcopolymerisate handeln.

In der zweiten Stufe zur Herstellung der Polyetherpolyole (b) werden die in der ersten Verfahrensstufe hergestellten, mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden umgesetzten mehrwertigen Alkohole mit 8 bis 30 C-Atome enthaltenden 1,2-Alkylenoxiden zur Reaktion gebracht. Anstelle der 1,2-Alkylenoxide kann man auch 1,2-Alkyl- oder 1,2-Alkenylglycidether einsetzen. Die Herstellung solcher Glycidylether ist beispielsweise aus der US-PS 4 086 279 bekannt. Geeignete langkettige Alkylenoxide sind beispielsweise 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxydodecan, 1,2-Epoxyhexadecan, 1,2-Epoxyoctacosan sowie Mischungen der genannten Epoxide sowie die im Handel erhältlichen Mischungen von Epoxiden, die 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für Alkylglycidylether sind Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, 2-Methyldodecyl-, 2-Methyltetradecyl-, 2-Methylpentadecyl-, 2-Hexyldecyl- oder 2-Octyldodecylglycidylether. Als Alkenylglycidylether kommt vorzugsweise Oleylglycidylether in Betracht.

Die Alkoxylierungen in der ersten und zweiten Reaktionsstufe zur Herstellung der Polyetherpolyole wird bekanntlich vorzugsweise in Gegenwart von Basen wie Natronlauge oder Kalilauge, bei höheren Temperaturen, z.B. bis zu Temperaturen von 160 °C vorgenommen. Die in der zweiten Stufe anfallenden Reaktionsprodukte enthalten das langkettige 1,2-Alkylenoxid bzw. den langkettigen Glycidylether in einer Menge von 0,5 bis 75, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% in angelagerter Form. Besonders bevorzugt sind solche Mengen an 1,2-Alkylenoxiden mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen bzw. den entsprechenden Glycidylethern im Polyetherpolyol, daß das durchschnittliche molare Verhältnis von längerem Epoxid bzw. Glycidylether zu jeder einzelnen Hydroxylgruppe des mehrwertigen Alkohols zwischen 0,5 und 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 liegt. Das Molekulargewicht der Polyetherpolyole der Komponente (b) der Reinigerformulierungen beträgt 1000 bis 75 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5000 bis 25 000. Die 1,2-Alkylenoxide mit 8 bis 30 C-Atomen bzw. die an deren Stelle eingesetzten Glycidylether sind zu 0,5 bis 75, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% am Aufbau der Polyetherpolyole beteiligt. Die beschriebenen Polyetherpolyole werden in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,15 bis 10 Gew.-% in wäßrigen sauren Reinigerformulierungen eingesetzt. Sie ergeben in solchen Formulierungen zusammen mit den unter (a) angegebenen nichtionischen Tensiden bezüglich der Viskositätssteigerung einen synergistischen Effekt. Die Viskositäten der wäßrigen sauren Reinigerformulierungen betragen vorzugsweise 100 bis 19000 mPa.s.

Als Komponente (c) der Reinigerformulierungen kommen anorganische oder organische Säuren in Betracht, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Zitronensäure oder Dicarbonsäuregemische (z.B. aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure). Außerdem eignen sich saure Phosphorsäureester sowie Amidosulfonsäure und Propansulfonsäure. Die Reinigerformulierungen enthalten 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säure.

Außer den genannten Komponenten (a) bis (c) enthalten die sauren Reinigerformulierungen zur Ergänzung auf 100 Gew.-% Wasser. Die Reinigerformulierungen können außerdem ggf. weitere Bestandteile enthalten, wie Lösungsvermittler, Korrosionsinhibitoren oder Gerüstsubstanzen. Lösungsvermittler sind beispielsweise Verbindungen wie Isopropanol, Glykolether, Cumolsulfonsäure oder ihre Alkalisalze.

Die Lösungsvermittler werden in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, angewendet. Die Reinigerformulierungen können außerdem Korrosionsinhibitoren enthalten, die ggf. in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden. Geeignete Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise für HCl/H₂SO₄. Butandiol-1,4 mit Anwendungsmengen von 0,1 bis 0,2 % für 10 % effektiv vorhandene Säure

oder für H_3PO_4 Methylphenylthioharnstoff mit 0,5 %, bezogen auf 20 % effektiv vorhandene Säure.

Die Reinigerformulierungen können außerdem ggf. noch Gerüstsubstanzen enthalten. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Verbindungen wie saure Salze der Phosphorsäure, Schwefelsäure etc. (Natriumhydrophosphat, Natriumhydrogensulfat).

5 Die Menge an Gerüstsubstanzen in der Reinigungsmittelformulierung beträgt bis zu 20 Gew.-%.

Die oben beschriebenen wäßrigen sauren Reinigerformulierungen werden zum Reinigen von harten Oberflächen verwendet. Beispielhaft genannt sei die Entfernung von Kalzium- und Magnesiumcarbonatniederschlägen aus Rohrleitungen oder Wärmetauschern, die mit hartem Wasser betrieben werden. Die sauren Reinigerformulierungen werden auch in Molkereien verwendet, um beispielsweise Niederschläge der

10 Milchsäure von Gegenständen aus Metall, Porzellan oder Keramik abzulösen.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in % beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

Die Viskositäten wurden in einem Couette-Rotationsviskosimeter bei 20 °C und einer Scherung von 150 Sek^{-1} gemessen. Die Molekulargewichte der Stoffe sind mittlere Molekulargewichte nach dem Zahlenmittel.

15 Als Verdicker wurden folgende Polyetherpolyole verwendet (Komponente (b)):

Verdicker A: Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von ca. 17 000 das durch Umsetzung von 1 Mol Trimethylolpropan mit einer Mischung aus 102 Mol Ethylenoxid und 19 Mol Propylenoxid und anschließende weitere Umsetzung des Alkoxylierungsproduktes mit 3 Mol eines 1,2-Alkylenoxids mit 16 Kohlenstoffatomen erhältlich ist. Der Anteil an langkettigem Alkylenoxid betrug 4,06 Gew.-%.

20 Verdicker B: Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von ca. 17 000, das durch Umsetzung von 1 Mol Trimethylolpropan mit 85 Teilen Ethylenoxid und 15 Teilen Propylenoxid und anschließende weitere Umsetzung mit 3 Äquivalenten eines Gemisches von 1,2-Alkylenoxiden mit 15 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette erhältlich ist. Der Anteil an längerkettigem gebundenem Alkylenoxid betrug 4,18 Gew.-%.

25 Verdicker C: Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von ca. 17 000, das durch Umsetzung von 1 Mol Trimethylolpropan mit 280 Mol Ethylenoxid und anschließende weitere Umsetzung mit 3 Äquivalenten eines 1,2-Alkylenoxids mit 12 Kohlenstoffatomen erhalten wurde. Der Anteil des längerkettigen Alkylenoxids betrug 3,17 Gew.-%.

30 Verdicker D: Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von ca. 17 000, das durch Umsetzung von 1 Mol Trimethylolpropan mit 380 Mol Ethylenoxid und anschließende weitere Umsetzung mit 3 Äquivalenten eines 1,2-Alkylenoxids mit 18 Kohlenstoffatomen erhalten wurde. Der Gehalt an eingebautem C_{18} -Alkylenoxid betrug 4,55 Gew.-%.

In den Reinigerformulierungen wurden folgende Tenside verwendet:

35 Tensid I: Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isodecanol.

Tensid II: Anlagerungsprodukt von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isotridecanol.

Tensid III: Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{13}/C_{15} -Fettalkohol-Gemisches.

40 Tensid IV: Anlagerungsprodukt von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{13}/C_{15} -Fettalkohol-Gemisches.

Tensid V: Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{13}/C_{15} -Fettalkohol-Gemisches.

Tensid VI: Anlagerungsprodukt von 11 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{13}/C_{15} -Fettalkohol-Gemisches.

45 Tensid VII: Anlagerungsprodukt von 11 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{16}/C_{18} -Fettalkohol-Gemisches.

Tensid VIII: Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isotridecanol.

Tensid IX: Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C_9 -Alkylphenol.

Tensid X: Anlagerungsprodukt von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{13}/C_{15} -Fettalkohols.

50 Durch Mischen von Tensid, Verdicker, Säure und Wasser wurden folgende wäßrige saure Reinigerformulierungen gemäß den Beispielen hergestellt:

10 % Tensid

X % Verdicker

20 % Säure

55 70-X % Wasser.

Als Vergleich wurde jeweils eine verdickerfreie Formulierung folgender Zusammensetzung untersucht:

15 % Tensid

20 % Säure und

EP 0 340 704 B1

65 % Wasser.

Die Zusammensetzung der jeweils hergestellten wäßrigen sauren Reinigerformulierungen und die Viskosität dieser Formulierungen ist in Tabelle 1 angegeben. Die Versuche wurden fortlaufend numeriert, soweit es sich um Vergleichsbeispiele handelt ist dies in der Tabelle mit dem Zusatz (Vergleich) kenntlich gemacht worden.

Tabelle 1

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel Nr.	Tensid	Konz. des Tensids [%]	Verdicker	Konz. des Verdickers [%]	Säure	Viskosität in mPa.s
1 (Vergl.)	I	15	-	-	H ₃ PO ₄	9,9
2	I	10	A	5	H ₃ PO ₄	133,5
3	I	10	B	5	H ₃ PO ₄	115,0
4	I	10	C	5	H ₃ PO ₄	160
5	I	10	D	5	H ₃ PO ₄	133
6 (Vergl.)	II	15	-	-	H ₃ PO ₄	13,9
7	II	10	A	5	H ₃ PO ₄	949
8	II	10	B	5	H ₃ PO ₄	1100
9	II	10	C	5	H ₃ PO ₄	401
10	II	10	D	5	H ₃ PO ₄	1168
11 (Vergl.)	III	15	-	-	H ₃ PO ₄	179
12	III	10	A	5	H ₃ PO ₄	Ge1
13	III	10	B	5	H ₃ PO ₄	13800
14	III	10	C	5	H ₃ PO ₄	8700
15	III	10	D	5	H ₃ PO ₄	Ge1
16 (Vergl.)	IV	15	-	-	H ₃ PO ₄	41
17	IV	10	B	5	H ₃ PO ₄	6200
18 (Vergl.)	V	15	-	-	H ₃ PO ₄	193
19	V	10	B	5	H ₃ PO ₄	18675
20 (Vergl.)	VI	15	-	-	H ₃ PO ₄	12
21	VI	10	B	5	H ₃ PO ₄	2620
22 (Vergl.)	VII	15	-	-	H ₃ PO ₄	16
23	VII	10	B	5	H ₃ PO ₄	8800
24 (Vergl.)	VIII	15	-	-	H ₃ PO ₄	121
25	VIII	10	B	5	H ₃ PO ₄	1450
26 (Vergl.)	I	15	-	-	H ₃ PO ₄	9,9
27	I	10	A	5	H ₃ PO ₄	133,5

Tabelle 1 (Forts.)

5	Beispiel Nr.	Tensid	Konz. des Tensids	Verdicker	Konz. des Verdickers	Säure	Viskosität in mPa.s
	28 (Vergl.)	I	15	-	-	H ₂ SO ₄	9
10	29	I	10	A	5	H ₂ SO ₄	125
	30 (Vergl.)	I	15	-	-	HCOOH	9
	31	I	10	A	5	HCOOH	38
15	32 (Vergl.)	I	15	-	-	Oxalsäure	9
	33	I	10	A	5	Oxalsäure	54
20	34 (Vergl.)	I	15	-	-	Citronen- säure	9
	35	I	10	A	5	Citronen- säure	87
25	36 (Vergl.)	III	15	-	-	H ₃ PO ₄	179
	37	III	10	A	5	H ₃ PO ₄	Gel
	38 (Vergl.)	III	15	-	-	H ₂ SO ₄	165
30	39	III	10	A	5	H ₂ SO ₄	236
	40 (Vergl.)	III	15	-	-	HCOOH	47
	41	III	10	A	5	HCOOH	1982
35	42 (Vergl.)	III	15	-	-	Oxalsäure	66
	43	III	10	A	5	Oxal- säure	1568
40	44 (Vergl.)	III	15	-	-	Citronen- säure	24
	45	III	10	A	5	Citronen- säure	6136

45

Wie den Beispielen der Tabelle 1 zu entnehmen ist, erhält man erfindungsgemäß wäßrige saure Reinigerformulierungen, die im Vergleich zu den entsprechenden verdickerfreien Reinigerformulierungen stark erhöhte Viskositäten aufweisen.

50

Beispiel 2

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Standardrezeptur wurden wäßrige saure Reinigerformulierungen hergestellt, deren Zusammensetzung in Tabelle 2 jeweils angegeben ist. Die Tabelle gibt außerdem

55

Auskunft über die Viskosität der Reinigerformulierungen.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 2

Nr.	Tensid (a)	Konzentration des Tensids [%]	Verdicker (b)	Konzentration des Verdickers [%]	Säure 20 % (c)	Viskosität der Reinigerformulierung [mPa.s]
1 (Vergl.)	IX	10	-	-	H ₃ PO ₄	18
2 (Vergl.)	IX	10	A	1	"	40
3 (Vergl.)	III	10	-	-	"	90
4	III	10	A	1	"	2598
5 (Vergl.)	X	10	-	-	"	15
6	X	10	A	1	"	1082
7 (Vergl.)	VII	10	-	-	"	12
8	VII	10	A	1	"	865

Die in Tabelle 2 unter Nr. 4, 6 und 8 angegebenen Zusammensetzungen sind Beispiele gemäß
55 Erfindung, die übrigen Zusammensetzungen dienen zum Vergleich. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, spielt
die Auswahl des Tensids eine entscheidende Rolle für die gewünschte hohe Viskosität einer Reinigerformulierung. Ein ethoxyliertes Alkylphenol als Tensid (Vergleich Nr. 2 aus Tabelle 2) gibt nicht die gewünschte Viskositätserhöhung, während die Tenside III, X und VII demgegenüber zu einer überraschend erhöhten

Viskosität der Reinigerformulierung führen.

Patentansprüche

- 5 1. Wäßrige saure Reinigerformulierungen, die Tenside enthalten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an -
jeweils bezogen auf das Gewicht der gesamten Formulierungen -
- (a) 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids auf der Basis von alkoxylierten
Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäureamiden oder Alkansulfonamiden,
- 10 (b) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Polyetherpolyols, das erhältlich ist durch Umsetzung von 2
bis 6-wertigen Alkoholen, die 2 bis 10 C-Atome aufweisen, mit 2 bis 4 C-Atome enthaltenden
Alkylenoxiden und Reaktion dieser Umsetzungsprodukte mit 8 bis 30 C-Atome enthaltenden 1,2-
Alkylenoxiden, Alkyl- oder Alkenylglycidethern und
- (c) 1 bis 40 Gew.-% mindestens einer Säure.
- 15 2. Wäßrige saure Reinigerformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestand-
teil
- (a) Anlagerungsprodukte von 3 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol von jeweils mindestens 8 C-Atome
enthaltenden Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettsäureamiden oder Alkansulfonamiden ent-
halten.
- 20 3. Wäßrige saure Reinigerformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- (a) Anlagerungsprodukte von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol mindestens eines Alkohols mit 8 bis
18 C-Atomen und
- (b) Polyetherpolyole enthalten, die durch Umsetzung von 2 bis 6-wertigen Alkoholen, die 2 bis 6 C-
25 Atome aufweisen, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und anschließende Reaktion dieser Umset-
zungsprodukte mit 8 bis 30 C-Atome enthaltenden 1,2-Alkylenoxiden erhältlich sind, Molekularge-
wichte von 1000 bis 75 000 haben und 0,5 bis 75 Gew.-% des langkettigen Alkylenoxids eingebaut
enthalten.

30 **Claims**

1. An aqueous acidic surfactant-containing cleaner formulation which contains
- (a) from 1 to 20% by weight of one or more nonionic surfactants based on oxyalkylated fatty
alcohols, fatty acids, fatty amines, fatty amides or alkanesulfonamides,
- 35 (b) From 0.1 to 15% by weight of one or more polyetherpolyols which are obtainable by reacting a
dihydric to hexahydric alcohol of 2 to 10 carbon atoms with an alkylene oxide of 2 to 4 carbon atoms
and reacting this product with a 1,2-alkylene oxide or alkyl or alkenyl glycidyl ether of 8 to 30 carbon
atoms and
- (c) from 1 to 40% by weight of one or more acids,
- 40 the percentages in each case being based on the weight of the total formulation.
2. An aqueous acidic cleaner formulation as claimed in claim 1, which contains
- (a) an adduct of from 3 to 40 moles of ethylene oxide with 1 mole of a fatty alcohol, fatty acid, fatty
amine, fatty amide or alkanesulfonamide, each of not less than 8 carbon atoms,
- 45 as a component
3. An aqueous acidic cleaner formulation as claimed in claim 1, which contains
- (a) an adduct of from 3 to 20 moles of ethylene oxide with 1 mole of one or more alcohols of 8 to 18
carbon atoms and
- 50 (b) a polyetherpolyol which is obtainable by reacting a dihydric to hexahydric alcohol of 2 to 6
carbon atoms with ethylene oxide and/or propylene oxide and then reacting this product with a 1,2-
alkylene oxide of 8 to 30 carbon atoms, has a molecular weight of from 1,000 to 75,000 and contains
from 0.5 to 75% by weight of the long-chain alkylene oxide as incorporated units.

55 **Revendications**

1. Compositions de nettoyage aqueuses, acides, qui contiennent des agents tensioactifs, caractérisées
par le fait qu'elles contiennent - à chaque fois rapportés au poids des compositions totales -

(a) de 1 à 20% en poids d'au moins un agent tensioactif non ionique, à base d'alcanesulfonamides, d'amides d'acides gras, d'amines grasses, d'acides gras, d'alcools gras, alcoxylés,

5 (b) de 0,1 à 15% en poids d'au moins un polyétherpolyol, que l'on peut obtenir par la réaction d'alcools di à hexahydroxylés, qui comprennent de 2 à 10 atomes de carbone, avec des oxydes d'alkylène contenant de 2 à 4 atomes de carbone et la réaction de ces produits de réaction avec des éthers alkyl- ou alcénylglycidiques, des oxydes de 1,2-alkylène, contenant de 8 à 30 atomes de carbone et

(c) de 1 à 40% en poids d'au moins un acide.

10 **2.** Compositions de nettoyage aqueuses, acides, selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent, à titre de constituant

(a) des produits d'addition de 3 à 40 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcanesulfonamides, d'amides d'acides gras, d'amines grasses, d'acides gras ou d'alcools gras, contenant chacun au moins 8 atomes de carbone.

15

3. Compositions de nettoyage aqueuses, acides, selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent

(a) des produits d'addition de 3 à 20 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'au moins un alcool contenant de 8 à 18 atomes de carbone et

20

(b) des polyétherpolyols que l'on peut obtenir par la réaction d'alcools di à hexahydroxylés, qui comportent de 2 à 6 atomes de carbone, avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène et réaction subséquente de ces produits de réaction avec des oxydes de 1,2-alkylène contenant de 8 à 30 atomes de carbone, qui possèdent des poids moléculaires de 1000 à 75.000 et qui contiennent, à l'état incorpore, de 0,5 à 75% en poids de l'oxyde d'alkylène à longue chaîne.

25

30

35

40

45

50

55