

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM
18. MAI 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 735569

KLASSE 22 g GRUPPE 14

H 162587 IVc/22 g

2109

* Dr. Ludwig Mannes in Düsseldorf-Benrath
und Wolfgang Seiffert in Düsseldorf-Gerresheim *
sind als Erfinder genannt worden.

Henkel & Cie G. m. b. H. in Düsseldorf

Reinigungsmittel

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. Juni 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 15. April 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Zur Durchführung von Reinigungsarbeiten werden in vielen Fällen Reinigungsmittel verlangt, die auf kaltem Wege eine einwandfreie Säuberung und Entfettung gewährleisten, da wegen der Art des Reinigungsgutes hohe Temperaturen nicht angewandt werden dürfen oder keine heizbaren Bäder beschafft werden können. Die bisher zu diesem Zweck benutzten organischen Lösungsmittel haben den Nachteil, daß sie trotz guter Reinigungswirkung den behandelten Teilen keine Wasserbenetzbarkeit verleihen und daher nicht benutzt werden können, wenn anschließend Arbeitsgänge beabsichtigt sind, die in der Einwirkung wässriger Lösungen bestehen, wie sie besonders in der Oberflächenveredelung vorkommen.

Es wurde nun gefunden, daß wässrige Lösungen anorganischer, alkalisch reagierender Alkalisalze mit den unverseifbaren Bestandteilen aus Reaktionsprodukten der Paraffin-oxidation haltbare Reinigungsmittel in Ge-

stalt von Emulsionen ergeben, die zum Gebrauch mit Wasser beliebig verdünnt werden können und dadurch als Reinigungsmittel wesentlich wirtschaftlicher sind als die vorerwähnten organischen Lösungsmittel. Diese verdünnten Mischungen sind beständige Emulsionen, die eine starke Reinigungswirkung in der Kälte besitzen, die Entfettung bis zur Wasserbenetzbarkeit bringen und nicht feuergefährlich sind. Die Reinigungsarbeit kann durch Spülen, Abbürsten, Rommeln, Fluten oder Rühren erfolgen. Nach der Reinigung läßt sich das Mittel restlos mit Wasser abspülen. Metallteile erhalten dadurch eine metallisch reine Oberfläche, die zur Aufbringung von galvanischen Überzügen oder Lackierungen geeignet ist. Andererseits kann das Nachspülen mit Wasser auch unterbleiben. Dies empfiehlt sich besonders bei der Behandlung blanker Eisenteile, die nicht sofort weiterverarbeitet werden sollen, da ein weitgehender Rostschutz dadurch erzielt wird,

2
daß das Wasser des Reinigungsmittels zuerst verdunstet und ein öliger Film zurückbleibt.

Für die erfindungsgemäße Reinigungsemulsion kommen als alkalisch reagierende, anorganische Alkalisalzlösungen wässrige 5
Lösungen von z. B. Wasserglas, Soda, Trinatriumphosphat für sich allein oder in Mischung miteinander in Frage.

Die andere Komponente des Reinigungsmittels besteht aus unverseifbaren Anteilen, die aus Reaktionsprodukten der Luftoxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen gewonnen sind und sich aus einem Gemisch neutraler, sauerstoffhaltiger Oxydationsprodukte mit 10
durch die Luftoxydation nicht veränderten Kohlenwasserstoffen zusammensetzen. Beispielsweise kann das sogenannte Rückparaffin, das aus Oxydationsprodukten von Paraffinkohlenwasserstoffen durch Verseifen und Abtrennung des Unverseifbaren durch Extrahieren oder Abdestillieren aus den Verseifungsprodukten gewonnen ist, Verwendung finden. 15
Dabei ist es zweckmäßig, nicht das gesamte, beispielsweise von 200° bis 450° siedende Rückparaffin, sondern vorzugsweise bestimmte Fraktionen, z. B. solche, die von etwa 200° bis 300° oder etwa von 200° bis 350° sieden, anzuwenden. Auch andere unverseifbare Be- 20
produkte der Paraffinoxydation können mit bestem Erfolg Verwendung finden. So erhält man beispielsweise aus der Oxydationsabluft das sogenannte Kühleröl, dessen unverseifbare Bestandteile bzw. Fraktionen solcher Verbindungen zur Herstellung von Reinigungsmitteln sehr geeignet sind. 30
35

Die Herstellung der Reinigungsmittel ist äußerst einfach. Flüssiges Wasserglas oder wässrige Lösungen von anderen alkalisch reagierenden, anorganischen Alkalisalzen werden mit den genannten unverseifbaren Bestandteilen aus Reaktionsprodukten aus der Paraffinoxydation in Rührwerken, Schüttelapparaten oder besonderen Emulgiermaschinen vermischt. Die Emulsionsbildung tritt 40
sehr leicht ein. Zum Gebrauch werden diese Stammemulsionen durch Zugießen von Wasser verdünnt und sind sofort verwendungsfähig. Diesen Reinigungsmitteln können Netzmittel, Stabilisatoren und Schutzkolloide zugefügt 45
werden, die die Art und die Haltbarkeit der Emulsion beeinflussen. So neigen bestimmte Fraktionen der unverseifbaren Anteile aus Reaktionsprodukten der Paraffinoxydation zur Bildung von Emulsionen nach Art Wasser in Öl, was die Verdünnung mit Wasser erschwert oder zu einer cremartigen Verdickung führt. Aber auch solche Substanzen können vorteilhaft zur Herstellung der Reinigungsmittel gemäß der Erfindung benutzt 50
werden, wenn Netz- bzw. Stabilisierungsmittel bekannter Art zugefügt werden, die den Emul-

sionstyp Öl in Wasser bevorzugen, d. h. Emulsionen bilden, die das Wasser als äußere Phase besitzen. Die so erhaltenen Reinigungsmittel sind dann von dünnerer Konsistenz und lassen sich leicht mit Wasser verdünnen, so daß sie ebenso gut zur Reinigung zu verwenden sind wie die aus den anderen Fraktionen hergestellten Reinigungsmittel, die auch ohne besonderen Netzmittelzusatz den gewünschten Emulsionstyp Öl in Wasser ergeben. 65
70

Dem Reinigungsmittel nach der Erfindung können auch bekannte Korrosionsschutzmittel zugefügt werden. Bei Verwendung von nicht angreifenden anorganischen Alkalisalzen erübrigt sich jedoch ein zusätzlicher Korrosionsschutz. Besonders bewährt haben sich in diesem Sinne Reinigungsmittel aus flüssigem Wasserglas mit den unverseifbaren Anteilen von Oxydationsprodukten aus der Paraffinoxydation, die auch die empfindlichsten Metalle nicht angreifen. Auch Holz, Kork und Leder können vorteilhaft mit diesen Mitteln gereinigt werden. 75
80

Außerdem können zur Streckung andere bekannte Kohlenwasserstoffe oder sonstige bekannte Lösungsmittel, z. B. Benzin, Trichloräthylbenzol, Benzol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Butylacetat und Glykoldimonoäthyläther, zugesetzt werden, ohne daß die Haltbarkeit und Verdünnbarkeit der Reinigungsmittel beeinträchtigt wird. 85
90

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel kommt besonders in solchen Fällen in Frage, wo organische Lösungsmittel wegen ihrer Brennbarkeit oder ihrer Giftigkeit nicht in Betracht kommen und eine Reinigung auf kaltem Wege verlangt wird, so daß auch alkalische Reinigungsmittel, die nur in heißer Lösung günstige Reinigungseffekte ergeben, nicht benutzt werden können. Das neue Reinigungsmittel füllt also eine Lücke in der Reihe der bisher bekannten Reiniger aus und ermöglicht es, einschlägige Reinigungsarbeiten besser und leichter als bisher auszuführen. 95
100
105
110
115
120
Aber nicht nur in dem Grenzgebiet zwischen der praktischen Anwendung von organischen Lösungsmitteln und heißen alkalischen Laugen zu Reinigungszwecken liegt die Bedeutung der Reinigungsemulsion gemäß der Erfindung, sondern es können auch bisher zufriedensetzend mit organischen Lösungsmitteln durchgeführte Reinigungsarbeiten nun ebenso gut, aber wesentlich billiger durch die Mittel gemäß der Erfindung durchgeführt werden, da durch den Wasserzusatz an sich schon eine Verbilligung eintritt und die Emulsionen auch in stark verschmutztem Zustand eine kaum verminderte Reinigungswirkung zeigen. Andererseits können Metallteile, die bisher in heißen Alkalilösungen gesäubert wurden, nun in den Emulsionen auf kaltem Wege ohne be-

deutende Verlängerung der Arbeitszeit einwandfrei gereinigt werden. Ein besonderer Vorteil ergibt sich hier bei der Reinigung von Messing, das bei höheren Temperaturen Anlauffarben zeigt und in den kalten Emulsionen unverändert blank bleibt.

Die reinigende Wirkung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels wurde an gewalzten Eisenblechen festgestellt, bei denen durch den Herstellungsvorgang das Öl tief in die Poren eingepreßt war, und die daher allgemein sehr schwer zu entfetten sind.

Beispiele

1. Ein Reinigungsmittel aus 5 Teilen einer von 200 bis 300° C siedenden Rück-Gatsch-Fraktion, die aus dem bei der Verarbeitung eines Oxydationsproduktes aus Fischer-Gatsch mit der VZ 130 auf Fettsäuren anfallenden Gemisches unverseifbarer Anteile durch Destillation gewonnen ist, und 5 Teilen Wasserglas (35° Bé) wurde mit Wasser im Verhältnis 1 : 2 verdünnt und entfettete im Rührwerk die gewalzten Bleche in 8 Minuten restlos, so daß sie mit Wasser netzten.

2. Ein Reinigungsmittel aus 5 Teilen Wasserglas, 5 Teilen unverseifbarer Bestandteile, die aus dem durch Kühlung aus der Abluft der Paraffinoxydation niedergeschlagenen öligen Kondensate in bekannter Weise durch Verseifen und Extrahieren gewonnen sind, von der SZ 0,52, VZ 15,6, OH-Z 178, CO-Z 55, Siedebereich 165 bis 350°, und 1 Teil eines Sulfonates von primären aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von 7 bis 9 Kohlenstoffatomen im Molekül wurde 1 : 2 mit Wasser verdünnt und entfettete unter Rühren die Bleche in 12 Minuten, so daß sie restlos mit Wasser netzten.

3. Ein 1 : 2 verdünntes Reinigungsmittel aus 5 Teilen Unverseifbarem, das aus sauerstoffhaltigen Verbindungen und Paraffinkohlenwasserstoffen besteht und aus dem aus der Abluft der Paraffinoxydation gewonnenen öligen Kondensat durch Verseifen und Abdestillieren in üblicher Weise hergestellt wurde (Siedebereich 170 bis 260°, OH-Z 235, CO-Z 46,5, S-Z 0,8), 5 Teilen einer 20%igen Trinitriumphosphatlösung und 1 Teil eines un-sulfurierten Polyglykoläthers reinigte dasselbe Blech in 7 Minuten, so daß es einwandfrei netzte.

4. Weiterhin wurden folgende Reinigungsversuche durchgeführt:

In der kalten, 1 : 3 verdünnten Emulsion aus einem Gemisch, das aus 2 Teilen Unverseifbarem aus öligem Kondensat und 3 Teilen der gemäß Beispiel 1 gewonnenen von 200° bis 350° siedenden Rück-Gatsch-Fraktion besteht, ferner 5 Teilen Wasserglas und 1 Teil des Sulfonates eines Fettalkoholvorläufs

ließen sich nach halbstündigem Weichen Kleinteile eines verschmutzten Dieselmotors durch Abbürsten leicht von dem verharzten Schmier reinigen.

5. Eine Webereispindel mit Holzgriff ließ sich durch Abwischen mit derselben 1 : 3 verdünnten Emulsion leicht säubern. Ohne Wassernachspülung trat keine Rostbildung ein. Die Spindel wurde daraufhin 24 Stunden in der verdünnten Emulsion stehengelassen, ohne daß das Holz angegriffen wurde. Es blieb glatt und unverändert, während es durch eine 5%ige, 60° warme Lösung eines Alkalis schon in wenigen Stunden stark aufgeraut wurde.

6. Gehärtete und in Öl angelassene Bohrer waren nach 5stündigem Stehen in einem kalten 1 : 3 verdünnten Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung vollständig entfettet. Eine kalte, 5%ige Lösung eines hochwirksamen bekannten alkalischen Reinigungsmittels hatte gar keinen Einfluß auf das zähe, eingebrannte Öl. In einer kochenden 5%igen Lösung desselben bekannten Reinigers waren die Bohrer in 3 Stunden sauber.

7. Eisengußteile, die nach dem Abkochen in Alkalien sofort stark rosteten, wurden in 1 : 4 verdünnten Reinigungsmitteln der oben beschriebenen Zusammensetzung geschwenkt und waren hierdurch sauber und rosteten auch nach tagelangem Liegen an feuchter Luft nicht.

8. Stark mit Schleifpaste und Schmirgel verschmutzte Bestecke ließen sich in einem 1 : 3 verdünnten Reinigungsmittel gemäß der Erfindung durch kurzes Abbürsten und Nachspülen mit Wasser so weit reinigen, daß sie ohne weiteres zur galvanischen Versilberung geeignet waren.

9. Auf geätzten Metallschildern ließ sich der eingebrannte Asphaltstaub nach kurzem Einweichen in einer 1 : 3 verdünnten Emulsion der neuen Reinigungsmittel restlos abwischen. Der Grund der Schilder, der galvanisch schwarz gefärbt war, blieb unversehrt erhalten. Im Gegensatz hierzu ließ sich die Asphaltauflage in heißen Laugen sehr schwer entfernen und der galvanische Untergrund wurde zerstört.

Es ist bekannt, Seife, der geringe Mengen Pottasche, Soda, Ammoniak und Paraffin zugesetzt sind, als Reinigungsmittel zu verwenden. Demgegenüber besitzen die hier beanspruchten Reinigungsmittel eine weitaus größere Reinigungswirkung.

Ferner ist es bekannt, Unverseifbares aus der Paraffinoxydation, gegebenenfalls zusammen mit Aminen, Harzen oder trocknenden Ölen, als filmbildendes Korrosionsschutzmittel für Metalle zu verwenden. Daß aber Emulsionen von Unverseifbarem aus der Paraffin-

oxydation in wässrige Lösungen anorgani-
scher, alkalisch reagierender Alkalisalze eine
hervorragende Reinigungswirkung besitzen,
5 muß angesichts dieses Standes der Technik
überraschen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Reinigungsmittel, bestehend aus einer
Emulsion von wässrigen Lösungen an-

organischer, alkalisch reagierender Alkali- 10
salze mit unverseifbaren Bestandteilen der
bei der Paraffinoxidation anfallenden Re-
aktionsprodukte.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, ent- 15
haltend an sich bekannte Netz-, Stabilisie-
rungs- und Korrosionsschutzmittel sowie
weitere Kohlenwasserstoffe bzw. Lösungs-
mittel.