

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84104860.6

(51) Int. Cl.³: **C 23 G 1/26**
C 23 G 1/18

(22) Anmeldetag: 30.04.84

(30) Priorität: 07.05.83 DE 3316724

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.11.84 Patentblatt 84/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

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

(72) Erfinder: Geke, Jürgen, Dr.
Stoffeler Damm 108
D-4000 Düsseldorf(DE)

(72) Erfinder: Stedry, Bernd
Eichendorff Strasse 11
D-4152 Kempen 1(DE)

(54) Mittel und Verfahren zur Reinigung und Passivierung von Metallen im Spritzverfahren.

(57) Die Erfindung betrifft Mittel und ein Verfahren zur Reinigung und Passivierung von Metallen im Spritzverfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Reinigungsvorgang bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 100°C mit wässrigen Lösungen erfolgt, die Phosphorsäureester, Alkanolamine, mindestens ein spritzfähiges Tensid sowie ggfls. Buildersubstanzen, Buntmetallinhibitoren und/oder Biozide enthalten.

Mittel und Verfahren zur Reinigung und
Passivierung von Metallen im
Spritzverfahren

05

Gegenstand der Erfindung sind Mittel und ein Verfahren zur Reinigung und/oder Passivierung von Metallen im Spritzverfahren, als Zusatz zu Schleif- und Abdrückwässern und als Passivierungsmittel bei Kühlkreisläufen.

10

Die Reinigung von spanabhebend bearbeiteten Metalloberflächen im Spritzverfahren erfolgt im allgemeinen mit wässrigen Reinigern auf Basis von organischen Rostschutzmitteln, z.B. Kombinationen von Alkanolaminen und Fettsäuren, Tensiden, Antischaummitteln und/oder Phosphonaten sowie ggfls. Bioziden und Buildersubstanzen, wobei die genannten Reiniger in wässrigen Flüssigkeiten bei einem pH-Wert von 7,5 bis 10,5 eingesetzt werden; üblicherweise "Neutralreiniger" genannt.

15

20

25

Zur Vermeidung unerwünschter Korrosionserscheinungen ist es oft zweckmässig, die Metalloberfläche mit wässrigen Lösungen, die entsprechende chemische Zusätze enthalten, zu passivieren. Dies erfolgt zweckmässigerweise bei oder nach Reinigungsoperationen bei der Metallbearbeitung bzw. vor der Zwischenlagerung vor einer weiteren Bearbeitung der Metalle.

30

35

Die bisher üblichen Neutralreiniger bzw. Korrosionsschutzmittel eignen sich ohne weitere Zusätze nur für die Behandlung von Eisen und Stahl. Derartige die Korrosion von Eisen- und Stahloberflächen inhibierende Reinigungs- und Passivierungsmittel enthalten beispielsweise Alkalinitrite, Alkanolamine, Seifen und Benzoate.

Neben Eisenmetallen kommen in zunehmendem Maße auch Bunt- und Leichtmetalle und deren Legierungen, besonders Zink, Aluminium und dessen Legierungen, mit Reinigungs- bzw. Passivierungsmitteln in Kontakt. Für
05 Buntmetalle stehen als Inhibitoren z.B. Mercaptobenzthiazol bzw. Benzotriazol zur Verfügung. Diese Passivierungskomponenten haben aber den Nachteil, daß sie eine Verfärbung der Oberflächen von Leichtmetallen (Brunnenwasserschwärze) nicht verhindern. Zudem werden
10 Zink, Aluminium und dessen Legierungen von den Reinigungsmitteln angegriffen. Es wird ein entsprechend hoher Metallabtrag gefunden, der bei Präzisionsteilen teilweise nicht mehr toleriert werden kann. Insbesondere trifft dies im Automobilbereich auf die neuartigen Motoren und Getriebe aus Leichtmetall-Legierungen
15 zu.

Andererseits erfordert der Trend zur Automatisierung weitere spezielle Reinigersysteme:

20 Um eine automatische Steuerung und Dosierung der Reinigungsflüssigkeiten auch in Leitungswasser zu ermöglichen, was in der Regel über eine Leitfähigkeitsmessung erfolgt, enthalten die bislang üblichen Reinigungsmittel Polyphosphate, die sich besonders bei höheren
25 Temperaturen zu Pyro- bzw. Orthophosphaten abbauen. Sehr häufig führt die Verwendung derartiger anorganischer Ionen zu Ausfällungen mit den Härtebildnern des Wassers, also zu Calcium- oder Magnesiumphosphat-Niederschlägen, in Gegenwart entsprechender Legierungen
30 auch zu Aluminiumphosphatausfällungen. Die Folge sind nicht nur störende Auftrocknungen auf den zu bearbeitenden Teilen, sondern auch Verklebung, Versteinigung oder sogar Verstopfung von Anlageteilen und Pumpen.

Weiterhin können ausfallende Phosphate, insbesondere Aluminiumphosphate, zu unerwünschten Koagulationsvorgängen führen, wie z.B. zur irreversiblen Bindung von Tensiden oder Antischaummitteln. Dies führt zu einer
05 deutlich höheren Neigung zum Schäumen und damit zur schnellen Funktionsunfähigkeit der Reinigerlösung. Zudem bewirken diese elektrolythaltigen Produkte meist einen erhöhten Metallabtrag sowie eine sehr rasche Verfärbung des Leicht- bzw. Buntmetalls.

10 Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine Kombination spezieller Phosphorsäureester und Alkanolamine in Verbindung mit spritzfähigen Tensiden den Metallabtrag drastisch reduziert; Verfärbungen der Metallober-
15 flächen werden nicht beobachtet.

Die Erfindung betrifft demgemäß Mittel zur Reinigung und Passivierung von Metallen im Spritzverfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie

- 20 a) Phosphorsäureester
b) Alkanolamine und/oder Alkanolaminsalze
c) mindestens ein spritzfähiges nichtionisches Tensid, sowie ggfls.
25 d) Buildersubstanzen, Komplexbildner und/oder Biozide enthalten.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen solche Phosphorsäureester verwendet werden, die einen störungsfreien Prozeß-
30 ablauf ohne Schaumbildung gewährleisten. Dies ist umso überraschender, als in der OE-PS 235 149 Phosphorsäure-
ester als Schaumstabilisatoren beschrieben werden.

35

Die bevorzugt verwendeten Phosphorsäureester
ethoxylierter Fettalkohole sind zudem unempfindlich
gegenüber Calcium- und Magnesiumionen. Der Effekt, die
Oberflächen verschiedener Leichtmetalle zu inhibieren,
05 ist deshalb auch in harten Wässern gewährleistet.

Da in den erfindungsgemäßen Mitteln Phosphate nicht
enthalten sind, unterbleibt auch die nachteilige Aus-
fällung von Phosphatsalzen.

10

Aufgrund der guten Inhibitorwirkung der Phosphorsäure-
ester bleibt der Aluminiumabtrag äußerst gering. Zudem
wird eine Verfärbung der gereinigten Metalloberflächen
praktisch nicht beobachtet. Die Inhibitorwirkung gegen-
15 über Eisenmetallen, jedoch in besonderem Maße auch
Bunt- und Leichtmetallen und Zink, macht die erfin-
dungsgemäßen Reinigungsmittel zu universell geeigneten
Reinigern, beispielsweise für den Einsatz in großen
Zentralanlagen.

20

Die erfindungsgemäßen Leichtmetallinhibitoren können
Phosphorsäureester verschiedener Provenienz sein:

- a) Mono- und/oder Diester der Phosphor-
25 säure mit Alkanolen mit 10 - 20 C-Atomen;
- b) Mono- und/oder Diester der Phosphorsäure mit
ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkanolen mit
10 - 20 C-Atomen;
- 30 c) Phosphorsäureester von Polyethylenglykol- und/oder
Polypropylenglykolethern; bzw. deren wasserlösliche
Salze

35

Sämtliche Alkohole können geradkettig, verzweigt, ge-
sättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise werden
geradkettige Fettalkohole (Alkanole mit 10 - 20
C-Atomen) verwendet.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln die Monoester der Phosphorsäure mit ethoxylierten, geradkettigen Alkanolen mit 10 - 20 C-Atomen und ihre Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze verwendet.

Diese Klasse von Verbindungen ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Verwendung in der erfindungsgemäßen Kombination in wässriger Lösung gerade in Spritzsystemen kein störender Schaum erzeugt und damit ein reibungsloser Prozeßablauf in Reinigungsautomaten gewährleistet wird.

Da diese ethoxylierten, hydrophilen Monoester auch in harten Wässern keine Ausfällungen von Calcium- oder Magnesiumsalzen bewirken, werden auf den gereinigten Teilen Auftrocknungen vermieden, die Anlaß zu Korrosion sein könnten. Derartige Ausfällungen würden zudem einen unnötigen, nicht effektgebundenen Verbrauch des Inhibitors bewirken, was einen Praxiseinsatz unmöglich machen würde. Der Inhibierungseffekt ist somit ohne Einschränkung auch in harten Wässern gegeben.

Im Unterschied zu anderen Reinigungsmitteln (EP-A 81 810 136.6) kann bei Einsatz der erfindungsgemäßen Reiner auf die Verwendung von Zinksalzen verzichtet werden.

Als im Sinne der Erfindung geeignete Alkanolamine kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Betracht: Mono-, Di- und Triisopropanolamin, n-Propanolamin, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin und vorzugsweise Mono-, Di- und Triethanolamin, einzeln

oder im Gemisch. Geeignete Alkanolaminsalze sind beispielsweise Salze der vorstehend genannten Verbindungen mit linearen und/oder verzweigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder Sufonsäurederivaten. Als Mono- und/oder Dicarbonsäuren kommen hierbei insbesondere 05 2-Ehtylhexylsäure, Caprylsäure, Isononansäure, Caprinsäure und Sebacinsäure in Frage. Ein geeignetes Sulfonsäurederivat ist zum Beispiel Benzolsulfonyl-N-methyl- ϵ -aminocaprinsäure.

10 Die Reinigungsflüssigkeiten enthalten solche spritzfähigen nichtionischen Tenside, daß die Mittel in allen Temperaturbereichen ohne störende Schaumbildung einsetzbar und spritzfähig sind. Die Tenside derartiger Kombinationen bleiben oberhalb des Trübungspunktes 15 in der Reinigungsflüssigkeit dispergiert, sie scheiden sich nicht ab. Dadurch wird ein sehr guter, gleichbleibender Reinigungseffekt bewirkt. Gleichzeitig wird durch die Verwendung derartiger Kombinationen erreicht, 20 daß sich abgewaschenes, wenig selbst emulgierendes Öl an der Oberfläche der Vorratsbäder abscheidet und in mechanischer Form, z.B. durch Ringkammerentöler oder Separatoren, abgetrennt werden kann. Eine Emulgierung wird praktisch unterbunden, wodurch sich die Standzeit 25 der Bäder bedeutend verlängert. Gegebenenfalls kann jedoch durch entsprechende Emulgatorzusätze die Emulgierwirkung erhöht werden, wenn dies in speziellen Fällen erforderlich bzw. erwünscht sein sollte.

30 Ein wesentlicher Vorteil, den die erfindungsgemäßen Mittel aufweisen, ist der, eine automatische Steuerung des Reinigungsvorgangs und Dosierung der Reinigerlösung zu ermöglichen. Auch im vorliegenden Verfahren erfolgt die Steuerung und Dosierung über die Leitfähigkeit der

Reinigerlösung, jedoch ohne daß zur Erzeugung von Leitfähigkeit Phosphate eingesetzt werden müssen. Obwohl Elektrolyte im allgemeinen den Leichtmetallabtrag stark erhöhen, gelingt es, eine praxisgerechte Leitfähigkeit

05 dadurch zu erreichen, daß man die genannten Phosphorsäureester in Kombination mit Alkanolaminen und/oder Alkanolaminsalzen von linearen und/oder verzweigten Mono- oder Dicarbonsäuren und/oder Sulfonsäurederivaten einsetzt. Insbesondere werden für die Leitfähigkeits-

10 kombination Mischungen aus Monoethanolamin, ggfls. in Gegenwart anderer Alkanolamine, und Mono- und/oder Dicarbonsäuren, vorzugsweise Isononansäure, eingesetzt. Zur Steigerung der Wirksamkeit und Stabilisierung dieser Leitfähigkeitskombination werden Buildersubstanzen

15 wie Borate, Glukonate, Kaliumhydroxid und/oder Aminopolycarbonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Ethylendiamintetraacetat oder Nitrilotriacetat, zugesetzt.

Der Einsatz der Kombination, aufgrund derer die erfindungsgemäßen Mittel die gewünschte Leitfähigkeit aufweisen, erfolgt im Rahmen der Gesamtkombination in Mengen von insgesamt 0,5 - 5 Gew.-%. Die wässrigen Lösungen, deren pH-Wert zwischen 7,5 und 10,5 liegt, enthalten dabei folgende Komponenten:

25

Alkanolamin 0,025 - 2,5 %

Mono- und/oder
Dicarbonsäure

0,0025- 2 %

30

sowie ggf.

Borat und/oder

Glukonat

0,0025- 1 %

35

Kaliumhydroxid

0,005 - 0,5 %

Aminopolycarbonsäure

0,0005- 0,5 %

Die jeweilige Einsatzkonzentration dieser Komponenten ist so zu wählen, daß die Leitfähigkeit in entsprechendem Prozeßwasser ausreichend groß ist, um die automatische Dosierung und Steuerung zu ermöglichen.
05 Gleichzeitig dürfen die Mischungen nicht zu Ausfällungen führen.

Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln noch Biozide, z.B. Derivate von Hexahydrotriazin, wie das Umsetzungsprodukt von Monoethanolamin mit Formaldehyd, zugesetzt werden, ohne daß dies die wesentlichen Eigenschaften wie Reinigungs- und Passivierungswirkung, Leitfähigkeit oder Schaumarmut beeinflusst.
10

15

Gegebenenfalls werden den Reinigungsmitteln auch zusätzlich Buntmetallinhibitoren, z.B. Mercaptobenzo-thiazol oder Benzotriazol zugesetzt.

20 Die Einsatzkonzentrationen der Phosphorsäureester in den Anwendungslösungen betragen 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise jedoch 10 bis 300 ppm bei Verwendung des Mittels als Neutralreiniger.

25 Für die üblichen, kurzen Behandlungszeiten reichen ca. 25 ppm Phosphorsäureester in der Anwendungsflüssigkeit aus, um den erfindungsgemäßen Passivierungseffekt bei gleichzeitig guter Reinigung zu erzielen.

30 Bei Verwendung in ähnlichen Aufgabengebieten, z.B. in geschlossenen Systemen wie Kühlkreisläufen als Passivierungsmittel, können die Mengen oberhalb 300 ppm liegen.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren wird also unter Einsatz der genannten Mittel durchgeführt, deren pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 10,5 liegt. Der Reinigungs- bzw. Passivierungsvorgang mit den Mitteln, die die Phosphorsäureester in Konzentrationen im Bereich von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 10 bis 300 ppm, enthalten, findet bei Raumtemperatur bis 100°C, bevorzugt zwischen 35 und 70°C statt.

Die erfindungsgemäßen Mittel sowie das Reinigungs- und Passivierungsverfahren, werden durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

A. Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel.

Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur zu der vorgelegten Menge Wasser sukzessive die sauren und alkalischen Komponenten, die Tenside, die Bunt- und Leichtmetallinhibitoren und ggfls. die Biozide zugegeben. Dabei wurde in den einzelnen Beispielen entweder voll entsalztes Wasser (VEW), Leitungswasser (LW) oder Wasser verwendet, in dem eine Härte von 5°d mit Magnesiumsulfat bzw. Calciumchlorid eingestellt worden war (5°d Mg^{2+} bzw. 5°d Ca^{2+}).

B. Bestimmung des Aluminium- und Zinkabtrags.

Eine Prüflösung bestimmter Konzentration wurde in definierten Wässern bei Raumtemperatur angesetzt. 1000 ml der Testlösung wurden in einem entsprechenden Glasgefäß auf 65°C erwärmt. Prüfbleche der Größe 50 x 100 mm wurden freihängend an einem Glashaken in die mechanisch bewegte Flüssigkeit getaucht, das Glasgefäß wurde abgedeckt. Nach 1 Stunde wurde das Prüfblech

entnommen, die Flüssigkeit abgekühlt, mit Salzsäure auf pH = ca 2 eingestellt, das Flüssigkeitsvolumen mit voll entsalztem Wasser auf 1000 ml ergänzt und ein Teil der salzsauren Flüssigkeit filtrierte. Bei auftretenden Trübungen kann ein Teil der salzsauren Flüssigkeit erforderlichenfalls auch zentrifugiert werden.

Die Aluminiumkonzentration in der klaren Lösung konnte entweder mit Hilfe der Atomabsorption oder photometrisch (Filter 535 nm) mit Eriochromcyanin in Ammoniumacetat gepufferter Lösung bestimmt werden, die Zinkkonzentration nur mittels der Atomabsorption.

C. Bestimmung des Inhibierungsgrades.

Die inhibierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel auf Zink, Aluminium und Aluminiumlegierungen wurden nach der unter B. beschriebenen Anordnung ermittelt. Der Inhibierungsgrad k berechnet sich nach der Formel:

$$k = \frac{a - b}{a} \times 100$$

25

Darin bedeuten:

k den Inhibierungsgrad in %

a die Metallionenkonzentration in einer Prüflösung ohne Inhibitor

b die Metallionenkonzentration in einer Prüflösung mit Inhibitor.

35

Die Zusammensetzung der für die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel verwendeten Inhibitoren geht aus der folgenden Aufstellung hervor:

- | | | | |
|----|-----------|--|------------------------------|
| 05 | 1. | Monoester aus
Phosphorsäure
und C ₁₂₋₁₈ Alkanol
+ 10 EO, Na-Salz | ca 30%
Aktivsubstanz (AS) |
| 10 | 2. | Monoester aus Phosphor-
säure und C ₁₄₋₁₆ Alkanol
+ 6 EO, Monoethanolaminsalz | ca 100%AS |
| 15 | 3. | saurer Phosphorsäure-
ester eines Polyethers
Korantin ^R LUB (BASF) | ca 100%AS |
| 20 | 4. | Monoester aus Phosphor-
säure und C ₁₂₋₁₈ Alkanol | ca 100%AS |
| 25 | 5. Reakt. | prod.aus a) 10 Teilen Dipropylenglykol
und
282 Teilen Propylenoxid und
b) 30,5 Teilen Polyphosphorsäure
(84 %) | ca 100%AS |

30

35

In den folgenden Beispielen werden die Aktivsubstanzen der wässrigen Konzentrate in Gewichts-% genannt; hierin bedeuten EO = Ethylenoxid, PO = Propylenoxid.

05 Beispiel 1

- 7 % Monoethanolamin
9 % Diethanolamin
10 7 % Triethanolamin
7 % Isononansäure
7 % Gemisch von verzweigten Carbonsäuren mit 9 - 11 C-Atomen
5 % Borsäure
15 1 % Inhibitor 1, 30 %ig
5 % Isotridecylalkohol + 3 PO
52% vollentsalztes Wasser (VEW)
Spritztemperatur: oberhalb 35°C

20 Beispiel 2

- 7 % Monoethanolamin
9 % Diethanolamin
25 7 % Triethanolamin
7 % Isononansäure
7 % Gemisch von verzweigten Carbonsäuren mit 9 - 11 C-Atomen
5 % Borsäure
30 3 % Inhibitor 1, 30%ig
3 % eines Anlagerungsproduktes von 30 EO und 60 PO an Ethylendiamin
2 % eines Anlagerungsprodukts von 2 EO und 4 PO an ein Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen
35 50% VEW
Spritztemperatur: oberhalb 45°C

Beispiel 3

- 05 7 % Monoethanolamin
9 % Diethanolamin
7 % Triethanolamin
7 % Isononansäure
7 % Gemisch von verzweigten Carbonsäuren mit 9 - 11
C-Atomen
10 5 % Borsäure
2 % Inhibitor 1, 30%ig
4 % 2-Ethylhexanol + 3 PO
1 % eines Anlagerungsprodukts von 2 EO und 4 PO an ein
Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen
15 51% VEW
Spritztemperatur: oberhalb 50°C

Beispiel 4

- 20 7 % Monoethanolamin
9 % Diethanolamin
7 % Triethanolamin
7 % Isononansäure
7 % Gemisch von verzweigten Carbonsäuren mit 9 - 11
C-Atomen
25 5 % Borsäure
2 % Inhibitor 1, 30%ig
5 % eines Anlagerungsprodukts von 2 EO und 4 PO an ein
Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen
30 3 % eines Anlagerungsproduktes von 5 EO und 4 PO an
ein Alkanol mit 12 - 14 C-Atomen
48% VEW
Spritztemperatur: oberhalb 60°C

35

Beispiel 5

05 30 % Triethanolamin
 10 % Caprylsäure
 5 % Hexahydrotriazinderivat
 0,5 % Mercaptobenzothiazol
 0,3 % Inhibitor 1, 30%ig
10 3 % eines Anlagerungsprodukts von 3 PO an Isotri-
 decylalkohol
 51,2 % VEW
 Spritztemperatur: oberhalb 20°C

Beispiel 6

15 30 % Triethanolamin
 10 % Caprylsäure
 5 % Hexahydrotriazinderivat
 0,5 % Mercaptobenzothiazol
20 1 % Inhibitor 1, 30%ig
 3 % eines Anlagerungsproduktes von 3 PO an Isotri-
 decylalkohol
 3 % eines Anlagerungsproduktes von 2 EO und 4 PO an
 ein Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen
25 47,5% VEW
 Spritztemperatur: oberhalb 30°C.

Beispiel 7

30 30 % Triethanolamin
 10 % Caprylsäure
 5 % Hexahydrotriazinderivat
 0,5 % Mercaptobenzothiazol
 0,5 % Inhibitor 1, 30%ig
35 4 % eines Anlagerungsproduktes von 2 EO und 4 PO an
 ein Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen

1 % eines Anlagerungsproduktes von 5 EO und 30 PO an
Propylenglykol-1.2

49 % VEW

Spritztemperatur: oberhalb 45°C

05

Beispiel 8

30 % Triethanolamin

10 % Caprylsäure

5 % Hexahydrotriazinderivat

10 0,5 % Mercaptobenzothiazol

0,5 % Inhibitor 2

3 % eines Anlagerungsproduktes von 2 EO und 4 PO an
ein Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen

3 % eines Anlagerungsproduktes von 5 EO und 4 PO an
ein Alkanol mit 12 - 14 C-Atomen

15

48 % VEW

Spritztemperatur: oberhalb 55°C.

Beispiel 9

20

20 % Diethanolamin

10 % Sebacinsäure

10 % Isononansäure

1 % Inhibitor 2

25 5 % eines Anlagerungsproduktes von 2 EO und 4 PO an
ein Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen

54 % VEW

Spritztemperatur: oberhalb 60°C

30

35

Beispiel 10

- 20 % Triethanolamin
 10 % Benzolsulfonyl-N-methyl- ϵ -aminocaprinsäure
 05 10 % Isononansäure
 3 % eines Anlagerungsproduktes von 3 PO an ein
 Alkanol mit 12 - 14 C-Atomen
 2 % Inhibitor 1
 0,4 % Tetranatriummethyldiamintetraacetat
 10 54,6 % VEW
 Spritztemperatur: oberhalb 30°C

Beispiel 11

- 15 30 % Diethanolamin
 5 % Benzolsulfonyl-N-methyl- ϵ -aminocaprinsäure
 5 % Sebacinsäure
 5 % Caprylsäure
 3 % eines Anlagerungsproduktes von 3 PO an ein
 20 Alkanol mit 12 - 14 C-Atomen
 2 % eines Anlagerungsproduktes von 2 EO und 4 PO an
 ein Alkanol mit 12 - 18 C-Atomen
 0,8 % Inhibitor 2
 49,2 % VEW
 25 Spritztemperatur: oberhalb 35°C

Die Aluminiumabtragswerte für die Reinigungsmischungen
 der Beispiele 1 - 11 einschließlich der Blindversuche
 a) und b) ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle 1.

30

35

Tabelle 1

Aluminium- und Zinkabtragswerte

	Mischung Beispiel	Konz. g/l in LW	Temp. °C	Zeit min.	Al-Legierung bzw. Zn	Abtrag mg m ⁻² min. ⁻¹	Inhibierungs- grad (%)
05	1	20	65	60	Al 99,5	0,45	98
	2	20	65	60	Al 99,5	0,51	97
10	3	10	65	60	Al 99,5	0,57	98
	4	10	65	60	Al 99,5	0,46	98
	5	25	45	60	Al 99,5	0,49	94
15	6	20	55	60	Al/Mg 0,5 Si 1,2	0,42	96
	7	15	65	60	Al 99,5	0,45	95
	8	10	65	60	Al 99,5	0,40	97
20	9	15	70	60	Al 99,5	0,70	96
	10	20	70	60	Al 99,5	0,55	92
	11	10	70	60	Al 99,5	0,40	97
25	12	10	70	60	Al 99,5	12,70	-
	13	20	65	60	Zn	1,5	73
	14	20	65	60	Zn	5,5	-

30 Bemerkungen:

a) zum Vergleich: Mischung aus Beispiel 11
ohne Inhibitor 2b) zum Vergleich: Mischung aus Beispiel 7
ohne Inhibitor 1

35

Beispiele 12 - 22

Die in den Beispielen 12 - 22 beispielhaft belegten
Reinigungsmittel enthielten außer den in Tabelle 2
05 angegebenen Inhibitoren folgende Komponenten:

50 %-Wasser (VEW)
15 % Monoethanolamin
15 % Triethanolamin
10 10 % Caprylsäure
10 % Versatic 10^R

Diese Mischung wurde eingesetzt in einer Konzentration
von 30 g / l in LW oder VEW bei einem pH-Wert von 9,7.

15

Die inhibierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen
Mittel der Beispiele 12 - 22 sind in Tabelle 2 zusam-
mengefaßt. Dabei sind die Beispiele 12, 17, 19 und 21
Kontrollbeispiele, in denen die Reinigungsmischung
20 keinen Inhibitor gemäß der Erfindung enthielt.

25

30

35

Tabelle 2

Beisp.	Mischung	Konzentration (g/l)	Wasserqualität	Inhibitor Nr.	Inhibitor Konz. (ppm AS)	Al-Konzentration (ppm)	Inhibierungs- grad (%)
12	1	30	VE-N	-	-	22,5	-
13	1	30	VE-N	1	100	0,45	98
14	1	30	VE-N	1	1000	0,16	99,3
15	1	30	VE-N	3	100	0,13	99,4
16	1	30	VE-N	5	100	2,3	90
17	1	30	5 ⁰ d Mg ²⁺	-	-	7,2	-
18	1	30	5 ⁰ d Mg ²⁺	1	100	0,53	93
19	1	30	5 ⁰ d Ca ²⁺	-	-	18,8	-
20	1	30	5 ⁰ d Ca ²⁺	1	100	0,37	98
21	1	30	LW	-	-	28,5	-
22	1	30	LW	1	100	2,7	91

Beispiele 23 - 29

Die in den Beispielen 23 - 29 beispielhaft belegten
Reinigungsmittel enthielten außer den in Tabelle 3 an-
gegebenen Inhibitoren folgende Komponenten:

50 % Wasser VEW
10 % Monoisopropanolamin
10 % Diisopropanolamin
10 % Diethanolamin
10 % Triethanolamin
10 % Borsäure

Diese Mischung wurde eingesetzt in einer Konzentration
von 25 g / l in LW oder VEW bei einem pH-Wert von 9,6.

Die inhibierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen
Mittel der Beispiele 23 - 31 finden sich in Tabelle 3.
Dabei sind die Beispiele 23 und 27 Kontrollbeispiele,
in denen die Reinigungsmittel keinen Inhibitor
enhielten.

25

30

35

Tabelle 3

Beisp.	Mischung	Konzentration (g/l)	Wasserqualität	Inhibitor Nr.	Inhibitor Konz. (ppm AS)	Al-Konzentration (ppm)	Inhibierungs- grad (%)
23	2	25	VE-W	-	-	63,2	-
24	2	25	VE-W	3	120	0,19	99,7
25	2	25	VE-W	4	120	0,05	99,9
26	2	25	VE-W	5	120	0,19	99,7
27	2	25	LW	-	-	36,5	-
28	2	25	LW	2	120	3,0	92
29	2	25	LW	3	120	4,2	88

Beispiele 30 - 32

Die in den Beispielen 30 - 32 beispielhaft belegten
Reinigungsmittel enthielten außer den in Tabelle 4 an-
gegebenen Inhibitoren folgende Komponenten:

- 50 % VEW
- 20 % Triethanolamin
- 10 % Na-Glukonat
- 10 % Glyzerin
- 8 % Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht
von 300
- 2 % Benzotriazol

Diese Mischung wurde eingesetzt in einer Konzentration
von 10 g / l in VEW bei einem pH-Wert von 8,6.

Die inhibierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen
Mittel der Beispiele 30 - 32 sind in Tabelle 4 zusam-
mengefaßt. Dabei ist das Beispiel 30 ein Kontrollbei-
spiel, in dem das Reinigungsmittel keinen Inhibitor
enthielt.

25

30

35

Tabelle 4

Beisp.	Mischung	Konzentration (g/l)	Wasserqualität	Inhibitor Nr.	Inhibitor Konz. (ppm A5)	Al-Konzentration (ppm)	Inhibierungs- grad (%)
30	3	10	VE-W	-	-	10,1	-
31	3	10	VE-W	4	120	0,16	98
32	3	10	VE-W	5	120	0,37	96

Beispiele 33 - 41

Die in den Beispielen 33 - 41 beispielhaft belegten
Reinigungsmittel enthielten außer den in Tabelle 5 an-
gegebenen Inhibitoren noch folgende Komponenten:

- 51 % VEW
7 % Monoethanolamin
9 % Diethanolamin
10 7 % Triethanolamin
7 % Isononansäure
7 % Versatic 911^R
5 % Borsäure
5 % Na-Glukonat
15 2 % eines Anlagerungsproduktes von 5 EO und 30 PO an
Propylenglycol.

Diese Mischung wurde eingesetzt in einer Konzentration
von 20 g / l in VEW oder LW bei einem pH-Wert von 9,2.

Die inhibierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen
Mittel der Beispiele 33 - 41 sind in der Tabelle 5
zusammengefaßt. Dabei sind die Beispiele 33, 36 und 39
Kontrollbeispiele, in denen die Reinigungsmittel kei-
nen Inhibitor enthielten.

30

35

Tabelle 5

Beisp.	Mischung	Konzentration (g/l)	Wasserqualität	Inhibitor Nr.	Inhibitor Konz. (ppm AS)	Al-Konzentration (ppm)	Inhibierungs- grad (%)
33	4	20	VE-W	-	-	23,0	-
34	4	20	VE-W	1	300	0,24	99
35	4	20	VE-W	4	300	0,22	99
36	4	20	LW	-	-	4,0	-
37	4	20	LW	1	20	0,40	90
38	4	20	LW	3	300	0,26	94
39	4	30	LW	-	-	3,2	-
40	4	30	LW	2	120	0,21	93
41	4	30	LW	2	300	0,26	92

Patentansprüche

- 05 1. Mittel zur Reinigung und Passivierung von Metallen
im Spritzverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß sie
a) Mono- und /oder Diester der Phosphorsäure mit
Alkanolen mit 10 - 20 C-Atomen, Mono- und/oder
Diester der Phosphorsäure mit ethoxylierten und/-
oder propoxylierten Alkanolen oder
10 Phosphoräureester von Polyethylenglykol- und/oder
Polypropylenglykolethern;
beziehungsweise deren wasserlösliche Salze,
b) Alkanolamine und/oder Alkanolaminsalze von line-
aren und/oder verzweigten Mono- und/oder Dicar-
15 bonsäuren
und/oder Sufonsäurederivaten,
c) mindestens ein spritzfähiges nichtionisches Ten-
sid sowie gegebenenfalls
d) Buildersubstanzen, Biozide und/oder Buntmetall-
20 inhibatoren
enthalten.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
sie Alkali-, Ammonium- und/oder Alkanolaminsalze
25 von Monoestern der Phosphorsäure mit ethoxylierten
geradkettigen Alkanolen mit 10 - 20 C-Atomen ent-
halten.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
30 net, daß sie als Buildersubstanzen Borate, Glukona-
te, Kaliumhydroxid und/oder Aminopolycarbonsäuren
beziehungsweise deren Salze enthalten.
4. Verfahren zur Reinigung und Passivierung von Metal-
35 len im Spritzverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß

man wäßrige Lösungen der Mittel gemäß Anspruch 1
bis 3 verwendet, deren pH-Wert im Bereich von 7,5
bis 10,5 liegt, und die Konzentrationen der Phos-
phorsäureester im Bereich von 10 bis 1 000 ppm,
05 vorzugsweise 10 bis 300 ppm, aufweisen, und man die
Reinigung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis
100°C, bevorzugt zwischen 35 und 70°C, durchführt.

10

15

20

25

30

35