

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 234 425 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.07.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C23G 1/00**

(21) Anmeldenummer: **87101975.8**

(22) Anmeldetag: **12.02.87**

(54) **Verfahren zur Reinigung von Aluminiumbehältern.**

(30) Priorität: **18.02.86 US 830610**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.87 Patentblatt 87/36

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
08.07.92 Patentblatt 92/28

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 017 302
EP-A- 0 157 382
FR-A- 2 315 548
US-A- 3 795 548
US-A- 4 540 444

(73) Patentinhaber: **HENKEL CORPORATION (a Delaware corp.)**
300 Brookside Avenue
Ambler, PA 19002(US)

(72) Erfinder: **King, Peter F.**
26500 Orchard Lake Rd.
Farmington Hills, MI 48018(US)
Erfinder: **Korinek, Karl A.**
5389 Cheltenham
Troy, Michigan 48098(US)
Erfinder: **Fick, Thomas H.**
29225 Ursuline
St. Clair Shores Michigan 48081(US)

(74) Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem.**
Patentanwälte Von Kreisler-Selting-Werner,
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
W-5000 Köln 1(DE)

EP 0 234 425 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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Aluminiumbehältern mit Hilfe von alkalischen Reinigerlösungen, wobei der alkalischen Reinigung eine Vorreinigung mit einer sauren Lösung vorgeschaltet und eine Spülung mit wäßriger Lösung nachgeschaltet ist, sowie dessen Anwendung als Vorbehandlung von Aluminiumbehältern vor dem Aufbringen von Konversionsüberzügen.

Aluminiumbehälter haben weite Verbreitung gefunden und finden insbesondere zur Verpackung von Nahrungsmitteln und Getränken, wie alkoholfreie Getränke und Bier, Verwendung. Gängige Praxis bei der Herstellung derartiger Behälter ist es, zunächst aus Aluminiumblech runde Scheiben zu stanzen, diese mit geeigneten Vorrichtungen in eine vorläufige Napfform zu bringen und schließlich in einer oder mehreren Stufen durch Ziehen und Glätten zur endgültigen Dose zu verformen. Danach werden die Dosen besäumt und verschiedenen Reinigungs- und Behandlungsstufen unterworfen. Den Abschluß bildet üblicherweise die Aufbringung eines Innenlackes und eines dekorativen Außenüberzugs.

Zur Erleichterung des vorgenannten Verfahrensganges mit Walzen, Stanzen, Ziehen und Glätten werden verschiedene Schmiermittel und Kühlschmierstoffe eingesetzt, die - zusammen mit feinen Metallteilchen, die während des Verformungsvorganges gebildet werden - in gewissen Mengen zurückbleiben. Es ist wesentlich, daß derartige Schmiermittelreste und Metallteilchen entfernt werden, bevor die Behälter einer weiteren Behandlung unterworfen werden.

Zu diesem Zweck gibt es zahlreiche saure oder alkalische Reiniger. Obgleich diese Reiniger im Hinblick auf die Rückstands Entfernung durchaus wirksam sind, ergeben sich häufig Probleme bezüglich einer Geschmacksbeeinträchtigung des Behälterinhalts. Dieses Problem ist insbesondere deswegen ärgerlich, weil es nur gelegentlich und in unvorhersehbarer Weise auftritt und dann zur Zurückweisung ganzer Dosen-Chargen wegen Beeinträchtigung des Doseninhalts führt. Die eigentlichen Gründe für das plötzliche Auftreten derartiger Geschmacksbeeinträchtigungen sind nicht bekannt. Eine etwas spekulative Vermutung geht dahin, daß von der Reinigung und einer eventuellen chemischen Behandlung verbleibende Rückstände zu dem fraglichen Problem führen. Anpassungen bzw. Veränderungen der Konzentration der wirksamen Bestandteile der Reinigerlösung sind insoweit ohne Wirkung. Außerdem sind der Größe der Veränderung der Konzentrationen der wirksamen Bestandteile Grenzen gesetzt, da sie zu nachteiligen Auswirkungen bezüglich der Aluminiumoberflächen führen, z.B. einem unerwünschten matten Ausse-

hen.

Von wesentlicher Bedeutung für eine eventuelle Geschmacksbeeinträchtigung, aber auch das Aussehen der Oberfläche, ist zudem die Art und Gründlichkeit der Spülung nach der Reinigungsbehandlung. Dabei muß insbesondere die dem Aluminiumbehälter anhaftende und in die Spülstufe eingetragene Reinigerlösung praktisch vollständig entfernt werden.

Zum Stand der Technik gehört ein Verfahren zur Reinigung von Aluminiumbehältern mit Hilfe von alkalischen Reinigerlösungen und anschließende Wasserspülung, bei dem man in der Spülstufe mit im Kreislauf geführtem Spülwasser, das durch pH-Wert-Kontrolle etwa neutral bis sauer gehalten wird, arbeitet (EP - A2 - 181 673). Obgleich dieses Verfahren insbesondere auch im Hinblick auf den Spülwasserverbrauch beträchtliche Vorteile besitzt, sind nicht regelmäßig die erwünschten Vorteile hinsichtlich Reinheit der Behälter und deren Beweglichkeit in der Transporteinrichtung der Behandlungsanlage sowie auf dem Weg von dort zu den weiteren Fertigungsstufen, wie Bedrucken etc., erzielbar.

Ein weiteres zum Stand der Technik gehöriges Verfahren zur Reinigung von Aluminiumbehältern mittels alkalischer Reinigerlösungen sieht vor, eine Spülbehandlung mit einer wäßrigen Lösung, deren pH-Wert auf $\leq 2,5$ eingestellt ist, nachzuschalten (EP-Anmeldung 87 100 373.7). Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es, mit großer Regelmäßigkeit zu Aluminiumbehältern zu gelangen, die sich durch hohe Reinheit auszeichnen und infolge der dadurch erzielten Beweglichkeit hohe Durchsatzleistungen, insbesondere auch in einer ggf. nachgeschalteten Bedruckungsvorrichtung, gestatten. Eine Ausgestaltung des vorgenannten Verfahrens besteht darin, vor der Behandlung mit der alkalischen Reinigerlösung mit einer sauren wäßrigen Lösung zu spülen. Hierdurch läßt sich bereits ein erheblicher Teil der auf dem Aluminiumbehälter befindlichen, aus feinen Aluminiumteilchen und organischen Rückständen bestehenden Verunreinigungen entfernen, so daß die nachfolgende Stufe der alkalischen Reinigung weniger stark belastet wird.

Obgleich dieses Verfahren mit der genannten speziellen Ausgestaltung mit hervorragenden Ergebnissen verbunden ist, erfordert es doch einigen Aufwand an Vor- und Nachspülmitteln.

US-A-4 540 444 betrifft ein Verfahren zur alkalischen Reinigung von Aluminiumbehältern mit folgenden Verfahrensschritten: Nach Durchführung einer sauren Vorwäsche wird eine saure Reinigung durchgeführt. Im Anschluß an die saure Reinigung wird ein Spülschritt durchgeführt, dem die alkalische Reinigung folgt. Daran anschließend folgt ein Spülschritt mit Leitungswasser, das im Kreis geführt wird, gefolgt von einer weiteren Spülung mit

frischen Leitungswasser. Im Anschluß daran wird eine Spülung mit entionisiertem Wasser durchgeführt.

Aufgabe der Erfindung ist, diesen Aufwand zu Verringern und dennoch die hervorragenden Ergebnisse hinsichtlich des regelmäßigen Erhalts von Aluminiumbehältern hoher Reinheit und mit großer Beweglichkeit beizubehalten.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man mindestens einen Teil der Spüllösung in die Stufe der Vorreinigung einträgt.

Je nach pH-Wert Einstellung kann benutzte Nachspüllösung ohne besondere Maßnahmen oder aber nach Zugabe von Säure, insbesondere von Schwefelsäure, in die Stufe der Vorreinigung eingebracht werden.

Erfindungsgemäß setzt man in der Vorreinigungsstufe eine Lösung ein, deren pH-Wert auf 4 bis kleiner als 7, vorzugsweise auf 4,5 bis 5,5, eingestellt ist.

Im Unterschied zu der im allgemeinen üblichen kaskadenartigen Führung der Reinigerlösung in der Reinigungsstufe, d.h. mit alkalischer Vorreinigung, hat die Vorreinigung mit saurer Lösung den Vorzug, daß fortschreitendes Anwachsen der Konzentration von emulgiertem Öl und organischen Verunreinigungen, das von Schlamm- und Verschmutzung von Behälterwandungen und Rohrleitungen begleitet ist und zudem auch zu erneutem Absetzen auf den Aluminiumbehältern führt, vermieden wird. Statt dessen spalten sich Öl und organische Verunreinigungen infolge des Brechens der Emulsion im sauren Medium ab, schwimmen auf und können in einfachster Weise durch Abstreifen oder Dekantieren und dergl. abgetrennt werden.

Der vorgenannte Effekt kann verstärkt werden, wenn man gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung in der Vorreinigungsstufe eine Lösung einsetzt, die ein Tensid enthält. Hierbei sind Konzentrationen von 0,005 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, besonders zweckmäßig.

Diese Tenside können anionischer, kationischer oder nichtionischer Art sein.

Die Lösung der Vorreinigungsstufe kann bei einer Temperatur, die von 15,5°C bis 93,3°C reicht, eingesetzt werden. Entsprechend einer besonders zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung wird deren Temperatur auf < 65,6°C, insbesondere auf einen Wert von 32,2 bis 54,4°C, eingestellt. Die Applikation der Lösung kann auf übliche Weise, z.B. durch Fluten, Tauchen oder Spritzen, erfolgen. Die Spritzbehandlung ist wegen der gleichmäßigen Verteilung der Lösung auf die innere und äußere Oberfläche des Aluminiumbehälters bevorzugt.

Ein Teil der Lösung der Vorreinigungsstufe wird kontinuierlich oder in bestimmten zeitlichen Abständen abgezogen und der Abwasserbehandlung zugeführt. Dieser Teil wird in der Regel quantitativ durch ggf. angesäuertes Spülwasser ersetzt.

Im Anschluß an die Vorreinigung erfolgt die alkalische Reinigung. Sie erfolgt bevorzugt mit einer Reinigerlösung, die neben alkalisch reagierenden Bestandteilen einen Komplexbildner und wenigstens ein Tensid mit einer HLB-Zahl von wenigstens 12 enthält und einen pH-Wert von wenigstens 10 aufweist.

In dieser Reinigerlösung kann der alkalisch reagierende Bestandteil Alkali- oder Erdalkaliborat, -carbonat, -hydroxid oder -phosphat sowie Mischungen hiervon sein. Alkalihydroxid und -carbonat sind die bevorzugten Bestandteile. Deren Konzentration muß einerseits ausreichen, um die auf der Behälteroberfläche befindlichen Aluminiumteilchen zu entfernen, darf andererseits jedoch keine übermäßige Ätzung der Aluminiumoberfläche hervorrufen. Im Ergebnis muß ein sauberes glänzendes Aussehen der Oberfläche resultieren. Der pH-Wert, der nach unten mit 10 begrenzt ist, kann je nach Beschaffenheit der Behälteroberfläche bis etwa 13 gehen. Vorzugsweise liegt er im Bereich von 11,5 bis 12,5. Die Konzentration liegt üblicherweise zwischen 0,05 und 10 g/l, vorzugsweise zwischen 0,4 und 3,5 g/l.

Der Komplexbildner muß in der Reinigerlösung löslich und mit den anderen Bestandteilen verträglich sein. Er muß ferner in der Lage sein, die in der Lösung befindlichen Ionen in dem Maße komplex zu binden, daß die Bildung von störenden Niederschlägen vermieden wird. Als Komplexbildner besonders geeignet sind Zuckersäuren, wie Glucosäure oder Glucoheptansäure, Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Weinsäure bzw. Salze dieser Säuren und Natriumtripolyphosphat. Die Konzentration der Komplexbildner liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 3 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 1 g/l.

Die HLB-Zahl des Tensids ist ein Maß für die Größe und Stärke der hydrophilen Tensidkomponente im Verhältnis zur lipophilen Tensidkomponente (vgl. Römpps Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 8. Auflage, Seite 1715). Durch Wahl von Tensiden mit einer HLB-Zahl von wenigstens 12 und vorzugsweise maximal 15 wird eine wirksame Entfernung von Schmiermitteln und organischen Verunreinigungen, die insbesondere von der Verformung und Glättung der Aluminiumbehälter herrühren, erzielt. Außerdem wird die Bildung von Weißrost inhibiert. Bei Verwendung von Tensiden mit einer HLB-Zahl von über 15 sind in der Regel größere Konzentrationen erforderlich, wenn eine vollständige Reinigung erzielt und eine Wiederabscheidung von Verunreinigungen auf der

Behälteroberfläche vermieden werden sollen.

Geeignete Tenside sind beispielsweise solche, deren hydrophobe Gruppe von Alkylphenol, geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkoholen sowie Propylenglykol/Propylenoxid-Polymerisaten gebildet werden. Der hydrophile Bestandteil kann von Ethylenoxidgruppen, deren Endgruppen gegebenenfalls veräthert oder anderweitig besetzt sind, stammen. Tenside auf Basis alkoxylierter Kohlenwasserstoffe sind besonders geeignet.

Die vorgenannten Tenside können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Ihre Konzentration sollte üblicherweise 0,003 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,02 bis 1,0 g/l, betragen.

Die Applikation der Reinigerlösung erfolgt wie üblich durch z.B. Fluten, Tauchen oder Spritzen bei Temperaturen von etwa 15 bis 65 °C, vorzugsweise 32 bis 54 °C, während einer Zeitdauer, die die Reinheit der Aluminiumoberfläche gewährleistet.

Im Anschluß an die alkalische Reinigung erfolgt eine Spülbehandlung mit wäßriger Lösung, vorzugsweise in mehreren Stufen. Der pH-Wert der Spüllösung sollte unter 7,5, vorzugsweise bei 6,5 bis 7, liegen. Bei höheren pH-Werten kann leicht eine Braunfärbung der Aluminiumbehälter bei Stillstand der Behandlungsanlage im Bereich der Spülzone erfolgen. Die Abschlußspülung erfolgt im allgemeinen mit vollentsalztem Wasser.

Sofern eine weitere naßchemische Behandlung nicht beabsichtigt ist, werden die Aluminiumbehälter im Anschluß an die Spülbehandlung getrocknet, in der Regel auch lackiert, bedruckt oder anderweitig mit dekorativen Überzügen versehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere mit Vorteil zur Behandlung von Aluminiumbehältern vor der Bildung von Konversionsüberzügen geeignet. Durch Konversionsüberzüge wird die Beweglichkeit der Behälter (Rotation, Gleitung gegeneinander) beim Durchgang durch die Behandlungsanlage und durch die nachfolgenden Fertigungsstufen stark verbessert und zudem die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Derartige Konversionsüberzüge können beispielsweise aus Lösungen auf Basis Schwermetallphosphat oder Titan-, Zirkon- und Hafniumfluorid mit oder ohne zusätzlichen Gehalt an Tannin erzeugt werden. Beispiele für Verfahren zur Bildung derartiger Konversionsüberzüge sind in den amerikanischen Patentschriften 4 017 334, 4 054 466 und 4 338 140 gegeben.

Auch im Falle der vorgenannten Erzeugung von Konversionsüberzügen schließt sich üblicherweise die vorerwähnte Trocknung, Lackierung etc. an, je nach Verfahrensart nach einer vorherigen erneuten Spülbehandlung.

Mit Hilfe der Erfindung gelingt es, erhebliche Spülmittelmengen einzusparen und damit auch die Menge des Abwassers, das einer Aufarbeitung bedarf, erheblich zu reduzieren. In der Regel ist es

möglich, den gesamten Bedarf der für die Vorreinigungsstufe erforderlichen Lösung aus der Spülstufe zu decken, so daß sich die Menge des insgesamt aufzuarbeitenden Abwassers entsprechend verringert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Aluminiumbehältern, umfassend die Schritte
 - a) einer Vorreinigung mit einer sauren wäßrigen Lösung, deren pH-Wert auf 4 bis kleiner als 7 eingestellt ist,
 - b) einer an Schritt a) anschließenden alkalischen Reinigung und
 - c) einer an Schritt b) anschließenden Spülung mit einer wäßrigen Lösung, deren pH-Wert kleiner als 7,5 dadurch eingestellt wird, daß man wenigstens einen Teil der Spüllösung in die Vorreinigungsstufe einträgt und im Kreis führt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Vorreinigungsstufe eine Lösung einsetzt, deren pH-Wert auf 4,5 bis 5,5, eingestellt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Vorreinigungsstufe eine Lösung einsetzt, die ein Tensid enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Vorreinigungsstufe eine Lösung einsetzt, die Tensid in Mengen von 0,005 bis 5 g/l enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Vorreinigungsstufe eine Lösung einsetzt, die Tensid in Mengen von 0,1 bis 1 g/l enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Vorreinigungsstufe eine Lösung einsetzt, deren Temperatur auf < 65,6 °C eingestellt ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Vorreinigungsstufe eine Lösung einsetzt, deren Temperatur auf einen Wert im Bereich von 32,2 bis 54,4 °C eingestellt ist.
8. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Vorbehandlung von Aluminiumbehältern vor dem Aufbringen von Konversionsüberzügen.

Claims

1. A process for cleaning aluminum containers, comprising the steps of
 - a) pre-cleaning using an aqueous acidic solution, the pH value of which has been adjusted to from 4 to less than 7, 5
 - b) alkaline cleaning, subsequently to step a), and 10
 - c) rinsing, subsequently to step b) with aqueous solution, the pH value of which is adjusted to less than 7.5 by introducing at least part of the rinsing solution into step a) and recirculating same. 15
2. The process according to claim 1, characterized in that in the pre-cleaning step a solution is used, the pH value of which has been adjusted to from 4.5 to 5.5. 20
3. The process according to claims 1 or 2, characterized in that in the pre-cleaning step a solution containing a surfactant is used.
4. The process according to claim 3, characterized in that in the pre-cleaning step a solution containing a surfactant in an amount of from 0.005 to 5 g/l is used. 25
5. The process according to claim 3, characterized in that in the pre-cleaning step a solution containing a surfactant in an amount of from 0.1 to 1 g/l is used. 30
6. The process according to any one or more of claims 1 to 5, characterized in that in the pre-cleaning step a solution is used, the temperature of which has been adjusted to <65.6 °C. 35
7. The process according to any one or more of claims 1 to 5, characterized in that in the pre-cleaning step a solution is used, the temperature of which has been adjusted to a value within the range of from 32.2 °C to 54.4 °C. 40
8. The process according to any one or more of claims 1 to 7 as pre-treatment of aluminum containers prior to the application of conversion coatings. 45

Revendications

1. Procédé de nettoyage de récipients en aluminium, comprenant les étapes consistant en
 - a) un nettoyage préalable avec une solution aqueuse acide dont le pH est ajusté d'une valeur de 4 à une valeur inférieure à 7, 55
 - b) un nettoyage alcalin qui suit l'étape a) et

c) un rinçage qui suit l'étape b), avec une solution aqueuse dont le pH est ajusté à une valeur inférieure à 7,5 du fait qu'on amène au moins une partie de la solution de rinçage dans l'étape de nettoyage préalable et on la conduit dans le circuit.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape de nettoyage préalable une solution dont le pH est ajusté à une valeur de 4,5 à 5,5.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape de nettoyage préalable une solution qui contient un produit tensioactif.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape de nettoyage préalable une solution qui contient un produit tensioactif en une quantité de 0,005 à 5 g/l.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape de nettoyage préalable une solution qui contient un produit tensioactif en une quantité de 0,1 à 1 g/l.
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape de nettoyage préalable une solution dont la température est réglée à une valeur < 65,6 °C.
7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape de nettoyage préalable une solution dont la température est réglée à une valeur comprise dans l'intervalle de 32,2 à 54,4 °C.
8. Application du procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7 comme prétraitement de récipients d'aluminium avant l'application de revêtements de conversion.