

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88103864.0**

Int. Cl. 4: **C23G 1/22**

Anmeldetag: **11.03.88**

Priorität: **19.03.87 DE 3708938**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.88 Patentblatt 88/38

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB GR IT NL SE

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

Erfinder: **Leiter, Herbert, Dr.**
Carl-Langhans-Strasse 31
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Brodalla, Dieter, Dr.**
Corellistrasse 105
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Wennemann, Harald**
Gerhard-Hauptmann-Strasse 36
D-4006 Erkrath 1(DE)
Erfinder: **Jost, Frantisek, Dr.**
Bonner Strasse 14
D-4000 Düsseldorf 1(DE)
Erfinder: **Buhl, Andreas**
Lortzingstrasse 25 B
D-4010 Hilden(DE)

Flüssige, phosphatfreie Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen.

Die Erfindung betrifft flüssige, phosphatfreie Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen mit einem oder mehreren Buildern, Sequestriermitteln und Tensiden in wässriger, alkalischer Lösung, die Alkalimetall-und/oder Ammoniumcarbonat, Alkalimetall-und/oder Ammoniumhydrogencarbonat, ein oder mehrere acrylische Polymere, gegebenenfalls einen oder mehrere andere Komplexbildner, die die acrylischen Polymeren ergänzen oder teilweise ersetzen, ein oder mehrere anionische oder nichtionische Tenside, gegebenenfalls weitere, in derartigen Entfettungsmitteln üblicherweise verwendete Wirkstoffe und/ oder Hilfsstoffe und wasser enthalten.

EP 0 282 921 A1

Flüssige, phosphatfreie Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen

Die Erfindung betrifft flüssige, phosphatfreie einphasige Zusammensetzungen, die zur entfetten- den Reinigung von Aluminiumoberflächen herange- zogen werden können.

Die Aufbringung von anorganischen oder organischen Überzügen oder Beschichtungen auf Metalloberflächen, die zur Verbesserung des Korrosionsschutzes oder zur Erzielung dekorativer Effekte in jüngerer Zeit immer mehr Bedeutung gewinnt, bedingt eine vorherige sorgfältige Reini- gung der Metalloberflächen als vorbereitenden Schritt vor der Aufbringung der Beschichtungen bzw. Überzüge. Üblicherweise werden Metallo- berflächen mit stark alkalischen Reinigerlösungen behandelt, wobei sich eine mehr oder weniger voll- ständige Entfernung von Verunreinigungen, insbe- sondere von Fettresten, erzielen läßt.

Derartige Reinigungsschritte mit stark alkali- schen Reinigerlösungen sind bei Aluminiumo- berflächen bzw. Metalloberflächen, die Aluminium neben anderen Metallen enthalten, seit jeher problematisch, da bekanntlich Aluminium ge- genüber stark alkalischen wäßrigen Lösungen ho- chempfindlich ist. Bei extrem hohen pH-Wer ten werden unerwünscht hohe Mengen an Aluminium aus den metallischen Oberflächen in Form alkali- scher Aluminat-Komplexsalze herausgelöst. Dies bedingt bei der Reinigung von Aluminiumo- berflächen mit Hilfe alkalischer Reiniger immer ein- en Kompromiß zwischen der Entfettungsleistung des Reinigers einerseits und dem - unerwünschten - Metallabtrag von den Aluminiumoberflächen an- dererseits: Üblicherweise werden zur Reinigung von Aluminiumoberflächen wäßrige Systeme einge- setzt, in denen als Puffer geeignete Buildersubstan- zen Verwendung finden. Unter "Buildersubstanzen" werden hier wie in der nachfolgenden Be- schreibung und in den Ansprüchen solche Verbind- ungen verstanden, die als Puffersubstanzen wirk- sam sind und die Reinigungswirkung von Tensiden fördern. Als solche haben sich im Stand der Tech- nik für die Reinigung von Aluminiumoberflächen insbesondere Boratsalze, wie beispielsweise Borax, bewährt, die in Kombination mit Alkalimetall-Ortho- phosphaten oder Alkalimetallsalzen kondensierter Phosphate verwendet werden und eine hinrei- chende Entfettungsleistung erbringen, ohne daß von der Aluminiumoberfläche zu große Metallmen- gen abgetragen werden.

Wesentlicher Nachteil derartiger Rezepturen ist es, daß die entsprechenden Boratsalze schlecht wasserlöslich sind. Dies führt dazu, daß immer wieder Probleme bei der Vorbereitung der Anwen- dungslösungen dadurch auftreten, daß bei Dosie- rung der - meist pulverförmig konfektionierten -

Zusammensetzungen in Prozeßwasser mehrpha- sige Systeme gebildet werden. Die als Sequestrier- mittel (Komplexbildner) üblicherweise verwendeten kondensierten Phosphate werden zudem in wäßriger Lösung sukzessive hydrolysiert und ver- lieren dabei ihre komplexierenden Eigenschaften. Die dabei in der Anwendungslösung bzw. auch im Abwasser entstehen den Phosphate sind zudem auch aus ökologischen Gründen unerwünscht und müssen sukzessive durch andere Verbindungen er- setzt werden, um einer Eutrophierung der Ob- erflächengewässer auf lange Sicht im erforderli- chen Maße vorbeugen zu können.

Die im Stand der Technik bisher vorge- schlagenen Reinigungsmittel waren aus einer Mehrzahl von Gründen zur Lösung der Probleme, die mit der Reinigung von Aluminiumoberflächen auftraten, nicht geeignet. So werden beispielsweise in der US-PS 4 521 332 wäßrige Zusammensetzun- gen zur Reinigung von Metalloberflächen vorge- schlagen, die stark alkalisch sind und in großen Mengen Natriumhydroxid sowie ein Alkalimetallcar- bonat dispergiert in Polyacrylsäure enthalten. Allein schon aufgrund der hohen Alkalität sind derartige Reinigungsdispersionen zur Entfettung von Alumi- niumoberflächen nicht geeignet.

In der US-PS 4 528 039 sind - auf die Anwen- dung für die Entfettung von Aluminiumoberflächen abgestimmt - Zusammensetzungen beschrieben, die neben Natriumcarbonat Natriumsilikat als Bul- der enthalten; außerdem sind in den Zusammen- setzungen oberflächenaktive Agenzien und weitere, aus dem Stand der Technik bekannte Zusätze ent- halten. Derartige Zusammensetzungen lassen sich jedoch nicht in gelöster Form zur Entfettung von Aluminiumoberflächen verwenden, da sie - als Pul- ver konfektioniert - vor der Anwendung in bestimm- ter Dosierung in die wäßrige Phase eingebracht werden. Dabei ist ein vollständiges Lösen bzw. homogenes Verteilen der Zusammensetzungen in der wäßrigen Phase - zumindest im industriellen Maßstab - nicht gewährleistet. Außerdem besitzen derartige Zusammensetzungen den Nachteil, daß eine automatische Dosierung von Pulvern nur - schlecht möglich ist; in der industriellen Anwen- dung sind daher flüssige Konfektionierungen bevor- zugt.

In H.-G. Germerscheid "Untersuchungsmethoden bei der Entfettung"; in "Galvanotechnik" 67, 215 (1976) wird beschrieben, daß bei der Entfettung und Reinigung von Metalloberflächen Tenside inso- fern eine wesentliche Rolle spielen, als sie den auf der Metalloberfläche fest haftenden Fettfilm ver- drängen und dadurch eine mehr oder weniger voll- ständige Entfettung der Metalloberflächen erst

ermöglichen. Eine Entfettung ohne Anwesenheit von Tensiden wird in dieser Druckschrift als nicht möglich angesehen. Insbesondere wird darin auch aufgrund experimenteller Ergebnisse nachgewiesen, daß durch die Wirkung anderer Reinigerbestandteile, insbesondere durch die Wirkung von Buildern in Reinigungsmitteln, die Wirkung der Tensider gesteigert werden kann. Die in der genannten Druckschrift beschriebenen Untersuchungsergebnisse belegen eine synergistische Wirkung von Buildern und Tensiden auch quantitativ.

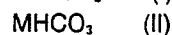
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue, in flüssiger Form konfektionierbare Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen zur Verfügung zu stellen, die in ihrer Wirksamkeit zumindest mit den aus dem Stand der Technik bekannten vergleichbar, wenn nicht sogar besser sind, d.h. eine möglichst vollständige Entfettung einer Aluminiumoberfläche schon in einem Arbeitsgang ermöglichen. Dabei war zu beachten, daß zum Zwecke einer Erhöhung der Lagerstabilität derartige flüssig konfektionierbare Entfettungsmittel nicht in zweiphasiger Form, beispielsweise in Form von Suspensionen oder Dispersionen, vorliegen sollten. Damit war eine vollständige Löslichkeit aller beteiligten Komponenten erforderlich. Außerdem sollten derartige Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen frei von Phosphat sein, wobei hierunter sowohl die Abwesenheit kondensierter Phosphate als wirksame Komponenten verstanden werden soll, die in Zusammensetzungen nach dem Stand der Technik in wäßriger Phase hydrolysiert werden und damit ihre Wirksamkeit, insbesondere ihre sequestrierende Wirksamkeit, verlieren, als auch eine Abwesenheit von Orthophosphat, um negative ökologische Auswirkungen von vornherein zu vermeiden, die primär in der Eutrophierung der Oberflächenwässer bestehen. Zudem sollten die der Erfindung zugrunde liegenden Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen einer automatischen Dosierung und anschließenden leichten Verteilung in der Anwendungslösung zugänglich sein, was am ehesten durch ein flüssiges Mittel gewährleistet ist.

Die Erfindung betrifft flüssige, phosphatfreie Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen mit einem oder mehreren Buildern, Sequestriermitteln und Tensiden in wäßriger, alkalischer Lösung, die Alkalimetall-und/oder Ammoniumcarbonat, Alkalimetall-und/oder Ammoniumhydrogencarbonat, einen oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe acrylische Polymere und andere Komplexbildner, ein oder mehrere anionische oder nichtionische Tenside, gegebenenfalls weitere, in derartigen Entfettungsmitteln üblicherweise verwendete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

Unter "Einphasen-Entfettungsmitteln" für Aluminiumoberflächen sollen dabei hier wie in der

nachfolgenden Beschreibung und in den Patentansprüchen solche Entfettungsmittel verstanden werden, die nicht in Form von Suspensionen oder Dispersionen vorliegen, sondern in Form von Lösungen, in denen alle Komponenten klar, d.h. isotrop, gelöst sind. Gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Mitteln weisen derartige einphasige Entfettungsmittel den wesentlichen Vorteil auf, daß sie eine wesentlich höhere Lagerstabilität deswegen besitzen, weil bei Lagerung insbesondere unter extremen Bedingungen kein Absetzen essentiell wichtiger Komponenten und keine Phasentrennung beobachtet wird und damit eine im wesentlichen auch über längere Zeit gleichbleibende Konzentration aller Wirkstoffe in den Konzentraten garantiert werden kann. Dies ermöglicht dem Anwender bei der Herstellung der Anwendungsflotten eine leichtere Handhabung und führt auch im industriellen Maßstab zu einer schnellen Verteilung der Wirkstoffe in den Anwendungslösungen.

Erfindungsgemäß enthalten die flüssigen Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen als essentielle Builderstoffe, d.h. Puffer-substanzen, Alkalimetall-und/oder Ammoniumcarbonat und Alkalimetall-und/oder Ammoniumhydrogencarbonat. Aus der Gruppe der unter diese Oberbegriffe fallenden Verbindungen kommen Carbonate und Hydrogencarbonate aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) in Frage



in denen M und M' gleich oder verschieden sein können und für Lithium, Natrium, Kalium oder Ammonium der Formel $NHR^1R^2R^3$ stehen, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest bedeuten. Es kommen also als Verbindungen aus diesen beiden Gruppen als Carbonate Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Monoalkylammoniumcarbonate, Dialkylammoniumcarbonate, Trialkylammoniumcarbonate, in denen die Alkylreste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl und Hexyl ausgewählt sind, Monoalkanolammoniumcarbonate, Dialkanolammoniumcarbonate, Trialkanolammoniumcarbonate, wobei die Alkanolreste ausgewählt sind aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol oder Hexanol, sowie aus der Gruppe der Hydrogencarbonate Lithiumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Monoalkylammoniumhydrogencarbonate, Dialkylammoniumhydrogencarbonate, Trialkylammoniumhydrogencarbonate, in denen die Alkylreste aus der Gruppe Methyl, Ethyl,

Propyl, Butyl, Pentyl und Hexyl ausgewählt sind, Monoalkanolammoniumhydrogencarbonate, Dialkanolammoniumhydrogencarbonate und Trialkanolammoniumcarbonate, in denen die Alkanolgruppen ausgewählt sind aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol und Hexanol, in Frage. Sowohl bei den Ammoniumcarbonaten als auch bei den Ammoniumhydrogencarbonaten können etwa vorhandene Alkylreste und/oder Alkanolreste geradkettig oder verzweigt sein; es werden die geradkettigen Reste bevorzugt. Aus der Gesamtgruppe der genannten Verbindungen werden Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydrogencarbonat sowie Triethanolammoniumcarbonat und Triethanolammoniumhydrogencarbonat bevorzugt. Es können aus der genannten Gruppe jeweils ein Carbonat neben einem Hydrogencarbonat oder ein Carbonat neben mehreren Hydrogencarbonaten oder mehrere Carbonate neben einem Hydrogencarbonat oder mehrere Carbonate neben mehreren Hydrogencarbonaten verwendet werden.

Diese beiden Verbindungsklassen weisen bekanntermaßen eine hohe Pufferkapazität auf und können in dieser Eigenschaft das in Mitteln aus dem Stand der Technik als Builder verwendete Borat (Borax) ersetzen. Sie bringen dabei den Vorteil mit, daß sie ausgesprochen gut wasserlöslich sind und damit zu einer schnellen, guten und gleichmäßigen Verteilung in den Konzentraten beitragen. Außerdem stellen sie einen für derartige Entfettungsmittel erforderlichen alkalischen pH-Wert sicher, ohne daß der Zusatz von Alkalimetallhydroxiden zur Einstellung eines alkalischen pH-Wertes erforderlich ist. Dieser bedingte den im Stand der Technik bekannten Nachteil, daß aufgrund des hohen Hydroxylionen-Überschusses auf den Aluminiumoberflächen Alkalimetall-Hydroxoaluminate gebildet wurden und ein Teil der Aluminiumoberflächen in dieser Komplexform beim Reinigungsvorgang abgetragen wurde. Bei Verwendung von Alkalimetall-und/oder Ammoniumcarbonat und Alkalimetall-und/oder Ammoniumhydrogencarbonat in Kombination miteinander wird ein erhöhter Abtrag der Aluminiumoberflächen nicht beobachtet; trotzdem wird bei moderat alkalischen pH-Werten eine hervorragende Entfettungswirkung auf den Aluminiumoberflächen erzielt.

Erfindungsgemäß enthalten die Entfettungsmittel bevorzugt Natrium-und/oder Kalium-und/oder Triethanolammoniumcarbonat und Natrium-und/oder Kalium-und/oder Triethanolammoniumhydrogencarbonat in einem Mengenverhältnis von 1 : 10 bis 3 : 1, wobei ein Mengenverhältnis im Bereich von 1 : 2 bevorzugt ist. Die Verbindungen werden bei der Herstellung derartiger Einphasen-Entfettungsmittel üblicherweise in Form ihrer Hydrate eingesetzt, die sich schon nach kurzem Kon-

takt mit Wasser rückstandsfrei und ohne das Erfordernis langzeitigen Rührens in der wäßrigen Phase lösen.

Erfindungsgemäß enthalten die flüssigen Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen neben den genannten Carbonatsalzen einen oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe acrylische Polymere und andere Komplexbildner. Unter "acrylischen Polymeren" werden in den Mitteln gemäß der Erfindung Polymere der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Copolymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einem weiteren, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Monomeren sowie die wasserlöslichen Salze derartiger Polymerer oder Copolymerer verstanden. Als wasserlösliche Salze kommen dabei mit besonderem Vorteil die Alkalimetall-und/oder Ammoniumsalze der genannten Polymere oder Copolymere in Frage, in denen als salzbildendes Kation eines aus der Gruppe fungiert, die oben für M in der allgemeinen Formel (I) definiert wurde. Von diesen sind aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit die Natrium-, Kalium-und/oder Triethanolammoniumsalze mit besonderem Vorteil verwendbar. Unter "anderen Komplexbildnern" werden aus dem Stand der Technik bekannte Komplexbildner, wie beispielsweise Citronensäure, Glucosäure, Acetaldehydglyoxylsäurepolyacetal, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA) oder deren Alkalimetall-oder Ammoniumsalze, bevorzugt deren Natrium-, Kalium oder Triethanolammoniumsalze, verstanden.

In den erfindungsgemäßen Entfettungsmitteln werden als acrylische Polymere mit besonderem Vorteil solche Verbindungen verwendet, die aus der Gruppe der Polymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure, Natriumacrylat, Natriummethacrylat, Copolymeren von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und Maleinsäure und das Natriumsalz des Acrylsäure-und/oder Methacrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, stammen. Die genannten Polymere haben bekannterweise sequestrierende Eigenschaften, d.h. sie vermögen als Komplexbildner für Metallionen zu wirken. In dieser Eigenschaft besonders vorteilhaft wirksam sind aus der genannten Gruppe diejenigen Polymeren bzw. ihre Natrium-und/oder Triethanolammoniumsalze, die eine Molekularmasse im Bereich von 30 000 bis 150 000 aufweisen. Gegenüber den im Stand der Technik verwendeten Phosphaten bzw. Polyphosphaten weisen diese Verbindungen den Vorteil auf, daß sie nicht nur gegen eine Hydrolyse in wäßriger Lösung stabil sind, sondern - bei vergleichbarer sequestrierender Wirkung - nicht zu einer Eutrophierung der Oberflächengewässer führen und damit keine ökologischen Schäden verursachen.

In den erfindungsgemäßen flüssigen Einphasen-Entfettungsmitteln für Aluminiumo-

berflächen können anstelle von oder zusammen mit den genannten acrylischen Polymeren gegebenenfalls ein oder mehrere andere Komplexbildner eingesetzt werden. Wenn auch die Entfettungsmittel gemäß der Erfindung allein mit acrylischen Polymeren, d.h. ohne Zusätze derartiger anderer Komplexbildner, mit Leitungswässern der üblichen Härten ohne Ausfällen irgendwelcher Niederschläge zu Anwendungslösungen verdünnt werden können, kann es doch unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise bei der beabsichtigten Verwendung besonders harten Wassers zum Verdünnen, erwünscht sein, den erfindungsgemäßen Entfettungsmitteln derartige andere Komplexbildner zuzumischen. So ist es beispielsweise möglich, als Komplexbildner auch eine Verbindung aus der Gruppe Citronensäure, Gluconsäure, Acetaldehydglyoxylsäurepolyacetal, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriacetat (NTA) und deren Alkalimetall-und/oder Ammoniumsalze zu verwenden. Von den Alkalimetall-und/oder Ammoniumsalzen werden aufgrund ihrer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit bevorzugt die Natrium-, Kalium-und/oder Triethanolammoniumsalze als Komplexbildner zusammen mit den oder anstelle der acrylischen Polymeren verwendet. Somit sind Natriumcitrat, Natriumgluconat oder das Natriumsalz des Acetaldehydglyoxylsäurepolyacetals und/oder die entsprechenden Kalium- bzw. Triethanolammoniumsalze geeignet, das oder die acrylischen Polymere in den erfindungsgemäßen flüssigen Einphasen-Entfettungsmitteln für Aluminiumoberflächen zu ergänzen oder zu ersetzen. Die genannten Verbindungen tragen dabei gemeinsam mit dem acrylischen Polymeren von sich aus zu einer sequestrierenden, d.h. komplexierenden Wirkung bei.

Wenn auch ein oder mehrere acrylische Polymere und sonstige Komplexbildner aus den genannten Gruppen grundsätzlich in beliebigen Gewichtsverhältnissen abgemischt eingesetzt werden können, so ist es erfindungsgemäß bevorzugt, acrylische Polymere und andere Komplexbildner im Gewichtsverhältnis 100 : 0 bis 50 : 50, bevorzugt 100 : 0 bis 80 : 20 zu verwenden.

Die Einphasen-Entfettungsmittel enthalten gemäß der Erfindung als weitere essentielle Komponenten ein oder mehrere anionische oder nichtionische Tenside. Bevorzugt sind als Tenside solche Verbindungen enthalten, die aus der Gruppe der Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkylphenole mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkylrest, Fettamine, Fettalkyl-derivatisierte Etheramine, ungesättigte, epoxidierte und gegebenenfalls anschließend mit einwertigen Alkoholen ringgeöffnete und gesättigte Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen in den geradkettigen oder verzweigten Alkylresten

sowie der Alkylbenzolsulfonsäuren der Alkylsulfonsäuren, der Alkylsulfate und Alkylethersulfate und deren wasserlöslichen Salzen, bevorzugt deren Alkalimetall-und/oder Ammoniumsalzen, mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkylrest stammen. Dabei sind in derartigen Anlagerungsprodukten an 1 Mol des jeweiligen Fettderivats, d.h. des Fettalkohols, Alkylphenols, Fettamins, Etheramins oder der Fettsäure oder deren Derivate, im Mittel 1 bis 20 Mol des jeweiligen Alkylenoxids angelagert. Es kommen also als Tenside beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole aus der Gruppe Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol, Eicosanol, Uneicosanol oder Docosanol in Frage, wobei üblicherweise die geradkettigen Fettalkohole sowie auch Mischungen derartiger Alkohole bevorzugt sind, wie sie aus natürlichen Fetten oder Ölen bzw. deren Mischungen im großindustriellen Maßstab preiswert zugänglich sind. So werden beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Talgfettalkohole, Kokosfettalkohole und/oder vergleichbare Fettalkoholmischungen nativen Ursprungs mit besonderem Vorteil eingesetzt. Anlagerungsprodukte an Alkylphenole mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkylrest sind ebenfalls erfindungsgemäß als Tensidkomponente geeignet. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid können also in den oben genannten Mengenverhältnissen an Alkylphenole angelagert werden, die als Alkylkette folgende Gruppen enthalten: Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Uneicosyl oder Docosyl. Es kommen sowohl die geradkettigen als auch die verzweigten Alkylreste in Frage; aufgrund ihrer leichteren Zugänglichkeit aus natürlichen Fetten und Ölen sind jedoch die geradkettigen Alkylphenole zur Bildung der Anlagerungsprodukte besonders bevorzugt. Ebenfalls als Tenside verwendbar sind auch Mischungen derartiger Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkylphenole.

Ebenfalls ist es möglich, in den erfindungsgemäßen Einphasen-Entfettungsmitteln Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine aus der Gruppe Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Nonadecylamin, Eicosylamin, Uneicosylamin und Docosylamin oder auch Mischungen derartiger Fettamine zu verwenden. Dabei sind - wie auch bei den Fettalkoholen - die geradkettigen Fettamine aus der genannten Gruppe sowie auch Mischungen derartiger Fettamine als Grundlage für die ver-

wendbaren Anlagerungsprodukte besonders geeignet, da diese aus natürlichen Fetten und Ölen preiswert in großen Mengen erhalten werden können.

Als erfindungsgemäß einsetzbare Tensidkomponenten sind auch Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkylderivatisierte Etheramine geeignet. Letztere sind Ethergruppierungen aufweisende tertiäre Amine, die am Amino-Stickstoffatom mindestens eine Alkyl-polyglycolether-Gruppe aufweisen. Als Fettalkylreste kommen diejenigen Alkylreste mit 6 bis 22 C-Atomen in Frage, die oben im Zusammenhang mit den Alkylphenolen genannt wurden; die Zahl der EO-bzw. PO-Gruppen beträgt zwischen 2 und 20. Entsprechende Verbindungen werden in der DE-OS 35 04 242 beschrieben. Neben Einzelverbindungen sind auch Mischungen der genannten Anlagerungsprodukte verwendbar. So kann sowohl die Länge der Fettalkylgruppierungen als auch die Zahl der wiederkehrenden Alkoxyeinheiten im entstehenden Anlagerungsprodukt über einen mehr oder weniger großen Bereich schwanken.

Gleiches gilt auch für die erfindungsgemäß ebenfalls als Tensidkomponente einsetzbaren Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettsäuren. Derartige Fettsäuren können sowohl ungesättigte als auch gesättigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen in den geradkettigen oder verzweigten Alkylresten sein.

Es werden also als Tensidkomponente beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Uneicosäure, Behensäure sowie die in den Ausgangsprodukten üblicherweise verwendeter nativer Fette und Öle vorkommenden entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren verwendet. In gleicher Weise ist es möglich, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an epoxidierte ungesättigte Carbonsäuren sowie an nach Epoxidation mit einwertigen Alkoholen ringgeöffnete epoxidierte Carbonsäuren als Tensidkomponent zu verwenden.

Allen in den erfindungsgemäßen Entfettungsmitteln für Aluminiumoberflächen verwendbaren Tensiden aus den oben genannten Gruppen der Anlagerungsprodukte ist gemeinsam, daß an 1 Mol des jeweiligen Fettderivats, d.h. Fettalkohols, Fettamins oder der jeweiligen Fettsäure, im Mittel 1 bis 20 Mol des jeweiligen Alkylenoxids angelagert sind, wobei es möglich ist, für die Bildung derartiger Anlagerungsprodukte Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid zu verwenden und so Anlagerungsprodukte an die genannten Fettderivate her-

zustellen, die sowohl ethoxyliert als auch propoxyliert sind, wobei die Reihenfolge der Ethoxy-bzw. Propoxygruppen gleichgültig ist. Ein bevorzugter Bereich für die Zahl derartiger Ethoxy-und/oder Propoxyreste ist der Bereich von 5 bis 15. Aufgrund der - mehr oder weniger statistisch erfolgenden - Ethoxylierungs-bzw. Propoxylierungsreaktion werden üblicherweise Mischungen derartiger Anlagerungsprodukte als Tensidkomponenten verwendet, die einen mehr oder weniger großen Bereich unterschiedlich stark alkoxylierter Fettderivate enthalten.

Als Tenside sind in den flüssigen Einphasen-Entfettungsmitteln für Aluminiumoberflächen gemäß der Erfindung neben den oben genannten Anlagerungsprodukten auch Alkylbenzolsulfonsäuren, Alkansulfonsäuren, Alkylsulfate und Alkylethersulfate und deren wasserlösliche Salze, bevorzugt deren Alkalimetall-und/oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt deren Natrium-und/oder Triethanolammoniumsalze, verwendbar, wobei in den genannten Verbindungen oder ihren Salzen die Alkylreste 6 bis 55 C-Atomen aufweisen können. Die Alkylreste, die geradkettig oder verzweigt sein können, stammen aus der oben im Zusammenhang mit den Alkylphenolen genannten Gruppe. Es sind auch hier Einzelverbindungen oder Gemische verwendbar.

In den Entfettungsmitteln gemäß der Erfindung werden als Tensidkomponenten bevorzugt ein oder mehrere Tenside verwendet, die einen HLB-Wert im Bereich von 10 bis 20 aufweisen. Aus der Gruppe der Tenside mit einem HLB-Wert im genannten Bereich werden solche bevorzugt verwendet, deren HLB-Wert im Bereich zwischen 13 und 17 liegt. Aus dieser Gruppe haben sich die nichtionischen Tenside und von diesen die linearen und/oder verzweigten Fettalkholethoxylate als besonders geeignet und damit bevorzugt erwiesen, da sie aufgrund ihres ausgewogenen Verhältnisses von hydrophilem zu lipophilem Molekülteil eine ausreichende Wasserlöslichkeit bei hoher Reinigungswirkung sicherstellen. In den erfindungsgemäßen Entfettungsmitteln werden - wie oben schon erwähnt - sowohl Einzeltenside als auch Mischungen unterschiedlicher Tenside als essentielle Tensidkomponenten eingesetzt, solange sie die oben genannten Voraussetzungen erfüllen.

Als besonders vorteilhaft erweisen sich in der Praxis zwei Tenside, die einzeln oder auch in Abmischungen miteinander in den erfindungsgemäßen Entfettungsmitteln eingesetzt werden können. Es handelt sich dabei um das Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 12 Mol Ethylenoxid (EO) und Kokosamin (Fettamin mit einer Zahl von C-Atomen im Bereich von 12 bis 18) und das Anlagerungsprodukt von 10 Mol EO an ein Fettsäureepoxid mit 12 bis 14 C-Atomen, das mit

Ethylenglykol umgesetzt worden war. Diese beiden Tenside können sowohl einzeln als auch im Gemisch Verwendung finden, wobei Mischungen, die die beiden Tenside im Gewichtsverhältnis 1 : 1 enthalten, bevorzugt sind. Mit einem Entfettungsmittel, das diese Tenside entweder einzeln oder im Gemisch als Tensidkomponente enthält, lassen sich hervorragende Reinigungswirkungen an Aluminiumoberflächen erzielen. Insbesondere lassen sich Fettrückstände schon in kurzer Zeit und mit einmaliger Behandlung praktisch vollständig von Aluminiumoberflächen entfernen.

Außer den gekannten Komponenten ist es auch - sofern erwünscht - möglich, den erfindungsgemäßen flüssigen Einphasen-Entfettungsmitteln für Aluminiumoberflächen weitere, in derartigen Entfettungsmitteln üblicherweise verwendete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe zuzusetzen. Diese können auch noch weitere Anwendungsvorteile erbringen. Zu diesen Wirkstoffen und Hilfsstoffen gehören Lösungsvermittler, die dazu beitragen können, daß über längere Zeit lagerstabile, flüssig konfektionierbare Einphasen-Entfettungsmittel erhalten werden können. Sofern erwünscht können für diesen Zweck beispielsweise Lösungsvermittler zugesetzt werden, die in dieser Eigenschaft aus dem Stand der Technik bekannt sind. Dazu gehören unter anderen Harnstoff, Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Cumolsulfonat, 2-Ethylhexylsulfat oder Octylsulfat. Die genannten Verbindungen können einzeln oder auch in Kombination miteinander verwendet werden. Ihr Anteil in den erfindungsgemäßen Entfettungsmitteln bleibt jedoch, sofern sie überhaupt verwendet werden, relativ niedrig und liegt keinesfalls oberhalb von 10 Gew.-%.

Wie oben angeführt, werden mit den Entfettungsmitteln gemäß der Erfindung nur sehr geringe Abträge von Aluminium von den Metalloberflächen gemessen. Um den ohnehin geringen Abtrag von Aluminium noch weiter zu senken, können den erfindungsgemäßen Mitteln - sofern dies erwünscht ist - auch Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden, ohne daß dabei die vorteilhaften Eigenschaften der wäßrigen Einphasen-Entfettungsmittel entsprechend der Erfindung leiden. Als solche Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise Chromsalze und/oder Silikate aus dem Stand der Technik bekannt. Diese können auch den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% zugemischt werden.

Um die genannten Komponenten zu einem flüssigen Entfettungsmittel konfektionieren zu können, enthalten die erfindungsgemäßen Mittel außerdem Wasser. Hier ist es - bei entsprechender Konfektionierung - möglich, entionisiertes Wasser zu verwenden, was als bevorzugte Ausführungsform zu verstehen ist. Es ist jedoch auch möglich, die genannten Komponenten in nor-

males Prozeßwasser oder Leitungswasser einzubringen. Die Entfettungswirkung der erfindungsgemäßen Mittel verschlechtert sich dadurch nicht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen, phosphatfreien Einphasen-Entfettungsmittel für aluminiumoberflächen Alkalimetall- und/oder Ammoniumcarbonat und Alkalimetall- und/oder Ammoniumhydrogencarbonat in einer Gesamtmenge von 1 bis 20 Gew.-%, wobei diese wie auch die folgenden Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Entfettungsmittel bezogen sind; die beiden Carbonate sind bevorzugt in einer Gesamtmenge von 5 bis 13 Gew.-% enthalten. Die Menge der erfindungsgemäßen Komplexbildner - wobei aus der Gruppe der genannten Verbindungen entweder einer oder mehrere verwendet werden können - liegt erfindungsgemäß im Mengenbereich von insgesamt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 8 Gew.-%; das genannte oder die genannten anionischen oder nichtionischen Tenside sind in Gesamtmengen von 0,1 bis 10, besonders bevorzugt in Gesamtmengen von 1 bis 3 Gew.-% enthalten, während die auf Wunsch gegebenenfalls noch zusätzlich zuzusetzenden, in derartigen Entfettungsmitteln üblicherweise verwendeten Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe in Gesamtmengen von 0 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt in Gesamtmengen von 1 bis 10 Gew.-%, enthalten sind. Die erfindungsgemäß ebenfalls essentielle Komponente Wasser ist in den erfindungsgemäßen flüssigen Einphasen-Entfettungsmitteln für aluminiumoberflächen in einer solchen Menge enthalten, daß sie die Gesamtmenge aller restlichen Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzt.

Aufgrund des Gehaltes an Alkalimetall- und/oder Ammoniumcarbonat und Alkalimetall- und/oder Ammoniumhydrogencarbonat sowie gegebenenfalls weiterer, alkalisch wirkender Komponenten der erfindungsgemäßen Entfettungsmittel liegt der pH-Wert der wäßrigen Lösungen üblicherweise im Bereich von 8,5 bis 12,5, wobei ein pH-Wert von 9,0 bis 9,8 besonders bevorzugt ist. Mit derartigen Entfettungsmitteln lassen sich in den meisten Fällen gegenüber dem Stand der Technik deutlich bessere Entfettungen von Aluminiumoberflächen erzielen, ohne daß ein stärkerer Aluminiumabtrag von den behandelten, d.h. entfetteten Oberflächen in Kauf zu nehmen ist als dies bei den Mitteln aus dem Stand der Technik üblicherweise der Fall war.

Die erfindungsgemäßen Entfettungsmittel werden in allen Fällen in Form klarer, isotroper Lösungen erhalten, die auch unter extremen Lagerbedingungen eine ausgezeichnete Lagerstabilität aufweisen und keine Inhomogenitäten erwarten lassen. Üblicherweise werden sie von Anwender mit Wasser im Verhältnis Konzentrat : Wasser = 1 : 20

bis 1 : 40 verdünnt und in Form solcher verdünnter Anwendungsflotten mit den Aluminiumoberflächen in Kontakt gebracht. Dabei kann sowohl entionisiertes als auch Leitungswasser bzw. Prozeßwasser problemfrei verwendet werden, ohne die Vorteile der erfindungsgemäßen Entfettungsmittel einzubüßen. Der Verdünnungsvorgang verläuft dabei ohne Probleme: Aufgrund der flüssigen Konfektionierung ist eine schnelle Verteilung der erfindungsgemäßen Entfettungsmittel im Wasser gewährleistet, und es bedarf keiner langwierigen Rühr- oder Auflösevorgänge, wie sie bei pulverförmigen Konzentraten aus dem Stand der Technik erforderlich waren.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Zur Untersuchung der Entfettungsleistung der erfindungsgemäßen flüssigen Einphasen-Entfettungsmittel wurde das in H.-G. Germscheid "Untersuchungsmethoden bei der Entfettung"; in: "Galvanotechnik" 67, 215 ff (1976) beschriebene Untersuchungsverfahren angewendet, gemäß dem die zu untersuchenden Aluminiumoberflächen mit einem Testschmutz beaufschlagt wurden, der ¹⁴C-markierte Fette bzw. Öle enthielt. Der Testschmutz wies folgende Zusammensetzung auf:

(¹⁴C)-Glyceryltriöleat: 0,78 mg
 (¹⁴C)-Glyceryltripalmitat: 0,53 mg
 (¹⁴C)-Glyceryl tristearat: 10,56 mg
 Lardöl A: 488,12 mg

Diese 500 mg des Testschmutzes wurden in 100 ml Toluol aufgenommen. Die spezifische Aktivität dieses Testschmutzes betrug $7,2 \cdot 10^5$ dpm/mg Testschmutz.

Vor der Beaufschlagung mit dem oben beschriebenen Testschmutz wurden die Aluminiumbleche vorgereinigt. Dazu wurde in einem Becherglas eine - wie in Vergleichsbeispiel 3 beschrieben zusammengesetzte - 3 %ige wäßrige Lösung auf 70 bis 80°C erwärmt. Aluminiumbleche der Größe 150 mm × 50 mm × 1 mm wurden ca. 30 sec vollständig in die erwärmte Lösung eingetaucht und danach unter fließendem, entionisiertem Wasser (Durchflußgeschwindigkeit: 6 l/min, Temperatur = 24°C) abgewaschen. Nach dem Vortrocknen der Aluminiumbleche mit Papiertüchern wurden diese noch mindestens 12 h bei Raumtemperatur getrocknet.

Auf die vorgereinigten Aluminiumbleche wurden mit einer Pipette 500 µg Testschmutz (entsprechend 100 µl der wie oben beschrieben hergestellten Toluol-Lösung) kreisförmig auf etwa 20 cm² verteilt. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im Verlauf von 18 bis 36 h abgedampft.

Vor jeder Meßreihe wurde mit Hilfe eines Duo-Durchflußzählrohrs LB 6210 H (Firma Berthold) die

Nullrate der Zerfälle auf unbefetteten, gereinigten Aluminiumblechen gemessen. Danach wurde die Anfangsaktivität (A_0) der be fetteten Aluminiumbleche bestimmt.

Dieser Bestimmung schloß sich der Reinigungsvorgang an.

Der Restfettgehalt P wurde nach der nachfolgenden Gleichung bestimmt:

$$P = \frac{A_i - NR}{A_0 - NR} \times 100 (\%)$$

In dieser Gleichung bedeutet

NR die Nullrate,

A_0 die Anfangsaktivität,

A_i die Restaktivität und

P den Restfettgehalt in Prozent.

Vergleichsbeispiel 1

Die wie oben beschrieben vorbereiteten und mit markiertem Testschmutz beaufschlagten Aluminiumbleche wurden senkrecht in Reinigungslösungen getaucht, die die nachfolgend aufgeführten wäßrigen Lösungen mit unterschiedlichen Builder-Kombinationen enthielten. Die Temperaturen der Lösungen betragen 50°C. Nach Eintauchzeiten von 1; 2; 3; 5; 7 und 10 min wurden die Aluminiumbleche aus den Reinigungslösungen herausgezogen. Anschließend wurden sie 3 min zum Trocknen aufgehängt und danach die Restaktivität mit dem Duo-Durchflußzählrohr wie oben angegeben bestimmt. Die Bestimmungen wurden immer als Zweifach- bzw. Dreifachbestimmungen durchgeführt.

Die wäßrigen Lösungen wiesen folgende Zusammensetzungen auf, wobei die festen Komponenten jeweils in 1 l entionisiertem Wasser gelöst waren:

(a) 10,0 g Soda; 16,3 g Natriumhydrogencarbonat; 7,1 g Natriumtripolyphosphat; pH-Wert: 9,54.

(b) 4,5 g Soda; 15,0 g Borax; 9,0 g Natriumtripolyphosphat pH-Wert 9,53.

(c) 0,9 g Soda; 15,0 g Natriumtripolyphosphat; pH-Wert 9,52.

(d) 10,0 g Soda; 20,0 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g des Natriumsalzes von Acetaldehydglyoxylsäurepolyacetal; pH-Wert 9,54.

(e) 10,0 g Soda, 23,0 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g Natriumcitrat; pH-Wert 9,40.

(f) 10,0 g Soda; 19,0 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g Natriumgluconat; pH-Wert 9,48.

(g) 10,0 g Soda; 16,8 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g des Natriummaleinsäure-Acrylsäure-Copolymeren (Sokalan® CPS der Firma BASF); pH-Wert 9,47.

(h) 5,5 g Soda; 15,0 g copolymere Acrylsäure, Molekulargewicht 30 000 bis 60 000 (Sandoclean® PTE der Firma Sandoz); pH-Wert 9,47.

Die durch diese Reinigungsvorgänge in Abhängigkeit von der Tauchzeit verbliebenen Restfettmengen (in %) sind Fig. 1 zu entnehmen.

Ergebnis:

Die Reinigungswirkung aller beschriebenen Lösungen (a) bis (h) war relativ schlecht, was darauf zurückgeführt werden kann, daß alle Lösungen tensidfrei waren; aus dem Stand der Technik ist jedoch bekannt, daß tensidfreie Entfettungslösungen nur eine relativ geringe Entfettungswirkung haben können.

Vergleichsbeispiel 2

In der in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Art und Weise wurden Aluminiumbleche in wäßrige Lösungen bei gleichen Temperaturen eingetaucht, die die nachfolgenden Zusammensetzungen aufwiesen, wobei die genannten Komponenten jeweils in 1 l entionisiertem Wasser gelöst waren:

(a) 1,5 g eines Anlagerungsproduktes von 12 Mol Ethylenoxid an Kokosamin (Alkylamin mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest); pH-Wert 9,50.

(b) 1,3 g des Anlagerungsproduktes aus Lösung (a); 0,2 g Alkylbenzolsulfonat; pH-Wert 9,30.

(c) 0,75 g des Anlagerungsproduktes aus Lösung (a); 0,75 g eines Anlagerungsproduktes von 5 EO an einen Fettalkohol mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkylrest; pH-Wert: 9,56.

(d) 1,5 g eines Anlagerungsproduktes von 10 EO an ein C₁₂₋₁₄-Epoxid, das mit Ethylenglykol umgesetzt war; pH-Wert 9,45.

(e) 0,75 g des Anlagerungsproduktes aus Lösung (a); 0,75 g des Anlagerungsproduktes aus Lösung (d); pH-Wert 9,50.

(f) 1,5 g eines Anlagerungsproduktes von ca. 14 EO an einen Talgfettalkohol (Fettalkohol mit 16 bis 18 C-Atomen im Alkylrest); pH-Wert 9,48.

Die Restfettgehalte (in %) in Abhängigkeit von der Eintauchzeit in die genannten Lösungen (a) bis (f) sind Fig. 2 zu entnehmen.

Ergebnis:

Auch die builderfreien, nur ein oder mehrere Tenside enthaltenden Entfettungslösungen zeigten, selbst nach längeren Tauchzeiten und bei Temperaturen von 50°C, relativ schlechte Entfettungswirkung. In keinem der Fälle konnte mehr als 40 % des Testschmutzes entfernt werden.

Beispiel 1

Wie oben beschrieben vorgereinigte und mit Testschmutz beaufschlagte Aluminiumbleche wurden bei 40°C senkrecht in eine Entfettungslösung getaucht, die in 1 l entionisiertem Wasser folgende Komponenten enthielt: 5,0 g Soda; 9,42 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g des Natriummaleinsäure-Acrylsäure-Copolymeren (Sokalan® CPS der FA. BASF) und 1,5 g eines Anlagerungsproduktes von 12 EO an Kokosamin (Alkylamin-Mischung, 8 bis 18 C-Atome im Alkylrest).

Der pH-Wert des wäßrigen Entfettungsmittels betrug 9,49.

Die Aluminiumbleche wurden nach 0,5; 1; 3; 5 und 10 min aus der wäßrigen Lösung herausgenommen und anschließend 10 sec unter fließendem, entionisiertem Wasser (Fließgeschwindigkeit: 3 l/min; Temperatur: 24°C) abgespült. Hiernach wurden die Aluminiumbleche 3 min zum Trocknen aufgehängt und dann die Restaktivität gemessen. Es wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Der Restfettgehalt wurde nach der oben angegebenen Gleichung bestimmt. Die Ergebnisse sind Fig. 3 zu entnehmen.

Ergebnis:

Die vorliegende, gemäß der Erfindung zusammengesetzte Entfettungslösung zeigte schon bei 40°C eine deutlich bessere Entfettungswirkung als die in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 beschriebenen Lösungen. Dies belegt deutlich die bessere Entfettungswirkung der erfindungsgemäßen Entfettungsmittel gegenüber vergleichbaren Mitteln aus dem Stand der Technik.

Beispiele 2 bis 4

Gemäß Beispiel 1 wurden die Aluminiumbleche in wäßrige Lösungen getaucht, die in 1 l entionisierten Wassers folgender Komponenten enthielten: Beispiel 2: 5,0 g Soda; 10,66 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g des Natriumsalzes von Acetaldehydglyoxylsäurepolyacetal; 1,5 g des Anlagerungsproduktes von 12 EO an Kokosamin; pH-Wert 9,50.

Beispiel 3: 5,0 g Soda; 9,85 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g Natriumcitrat; 1,5 g des Anlagerungsproduktes von 12 EO an Kokosamin; pH-Wert 9,50.

Beispiel 4: 5,0 g Soda; 10,2 g Natriumhydrogencarbonat; 7,0 g Natriumgluconat; 1,5 g des Anlagerungsproduktes von 12 EO an Kokosamin; pH-Wert 9,50.

Die Ergebnisse der Entfettung sind ebenfalls Fig. 3 zu entnehmen.

Ergebnis:

Wie auch in Beispiel 1, so zeigen auch die erfindungsgemäß zusammengesetzten Entfettungsmittel der Beispiele 2 bis 4 schon bei einer Temperatur von 40°C ein deutlich besseres Entfettungsverhalten, als dies bei Entfettungsmitteln aus dem Stand der Technik beobachtet wurde.

Vergleichsbeispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Art und Weise wurden die Aluminiumbleche mit einer kommerziell erhältlichen Entfettungslösung für Aluminiumoberflächen behandelt, die folgende Komponenten in 1 l entionisierten Wassers enthielt: 4,5 g Soda; 15,0 g Borax; 9,0 g Natriumtripolyphosphat; 1,5 g eines Anlagerungsproduktes von 12 EO an Kokosamin; pH-Wert: 9,47.

Das Ergebnis des Entfettungsvorgangs ist ebenfalls Fig. 3 zu entnehmen.

Ergebnis:

Zwar zeigt das Entfettungsmittel zufriedenstellende Reinigungsergebnisse, doch läßt sich dieses Mittel aufgrund seines Gehaltes an kondensierten Phosphaten nicht über längere Zeit lagern, da Tripolyphosphate bei Lagerung über längere Zeit in wäßriger Lösung hydrolysiert werden und damit ihre sequestrierenden Eigenschaften verlieren. Außerdem bedarf es aufwendiger Rühr- bzw. Mischvorgänge, um das Borax-haltige pulverförmige Produkt in Wasser zu lösen. Dies wird jedoch als nachteilig angesehen.

Beispiele 5 bis 8

In der in Beispiel 1 beschriebenen Art und Weise wurden die Aluminiumbleche mit Lösungen in Kontakt gebracht, die in 1 l entionisierten Wassers folgende Komponenten enthielten:

Beispiel 5:

5,0 g Soda; 5,4 g Natriumhydrogencarbonat;

7,0 g copolymere Acrylsäure (Molekulargewicht 30 000 bis 60 000) (Sandoclean PTE, Fa. Sandoz; vgl. Produktinformationen der Fa. Sandoz); 1,5 g eines Anlagerungsproduktes von 12 EO an Kokosamin als Tensidkomponente. Der pH-Wert betrug 9,52.

Beispiel 6:

Zusammensetzung wie Beispiel 5, jedoch wurden statt 1,5 g des EO-Kokosamin-Anlagerungsproduktes nur 0,75 g eingesetzt; statt dessen wurden 0,75 g eines Anlagerungsproduktes von 5 EO an einen C₁₂₋₁₈-Fettalkohol zugesetzt. Der pH-Wert betrug 9,55.

Beispiel 7:

Zusammensetzung wie Beispiel 5, jedoch wurden statt 1,5 g des EO-Kokosamin-Anlagerungsproduktes nur 0,75 g eingesetzt; außerdem wurden 0,75 g eines Anlagerungsproduktes von 10 EO an ein C₁₂₋₁₄-Epoxid zugesetzt, das mit Ethylenglykol umgesetzt worden war.

Beispiel 8:

Zusammensetzung wie in Beispiel 5, jedoch wurden statt des EO-Kokosamin-Anlagerungsproduktes 1,5 g eines Tensidgemisches aus 80 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 5 EO an einen C₁₂₋₁₈-Fettalkohol und 20 Gew.-% eines Etheramins eingesetzt. Der pH-Wert betrug 9,53.

Die Ergebnisse sind Fig. 4 zu entnehmen.

Ergebnis:

Die Entfettungsmittel der Beispiele 5 bis 8 zeigten eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserte Entfettungswirkung.

Ansprüche

1. Flüssige, phosphatfreie Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen mit einem oder mehreren Buildern, Sequestriermitteln und Tensiden in wäßriger, alkalischer Lösung, enthaltend

(a) Alkalimetall-und/oder Ammoniumcarbonat,

(b) Alkalimetall-und/oder Ammoniumhydrogencarbonat,

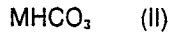
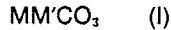
(c) einen oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe acrylische Polymere und andere Komplexbildner,

(d) ein oder mehrere anionische oder nichtionische Tenside,

(e) gegebenenfalls weitere, in derartigen Entfettungsmitteln üblicherweise verwendete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe und

(f) Wasser.

2. Entfettungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkalimetall-und/oder Ammoniumcarbonate und Alkalimetall-und/oder Ammoniumhydrogencarbonate aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) enthalten



in denen M und M' gleich oder verschieden sein können und für Lithium, Natrium, Kalium, bevorzugt Natrium, Kalium oder $\text{NHR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ stehen, wobei R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, bevorzugt Hydroxyethylen, bedeuten.

3. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Natrium-und/oder Kalium-und/oder Triethanolammoniumcarbonat und Natrium-und/oder Kalium-und/oder Triethanolammoniumhydrogencarbonat in einem Mengenverhältnis von 1 : 10 bis 3 : 1, bevorzugt 1 : 2, enthalten.

4. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexbildner ein oder mehrere acrylische Polymere aus der Gruppe Polymere der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Copolymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einem weiteren, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Monomeren oder dessen bzw. deren wasserlösliche Salze enthalten.

5. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexbildner ein oder mehrere acrylische Polymere aus der Gruppe Polymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Natriumacrylat, Natriummethacrylat, Triethanolammoniumacrylat, Triethanolammoniummethacrylat, Copolymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und Maleinsäure und Natrium-, Kalium- und Triethanolammoniumsalz der Acrylsäure- und Methacrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren enthalten.

6. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexbildner eine Verbindung aus der Gruppe Citronensäure, Gluconsäure, Acetaldehydglyoxylsäurepolyacetal, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriacetat und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, bevorzugt deren Natrium-, Kalium- und/oder Triethanolammoniumsalze, enthalten.

7. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexbildner zusätzlich zu dem acrylischen Polymeren eine Verbindung aus der Gruppe Citronensäure, Gluconsäure, Acetaldehydglyoxylsäurepolyacetal, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriacetat und

deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, bevorzugt deren Natrium-, Kalium- und/oder Triethanolammoniumsalze, enthalten.

8. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkylphenole mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkylrest, Fettamine, Fettalkyl-derivatisierte Etheramine, ungesättigte, epoxidierte und gegebenenfalls anschließend mit einwertigen Alkoholen ringgeöffnete und gesättigte Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen in den geradkettigen oder verzweigten Alkylresten sowie der Alkylbenzolsulfonsäuren, der Alkansulfonsäuren, der Alkylsulfate und Alkylethersulfate und deren wasserlöslicher Salze, bevorzugt deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkylrest enthalten, wobei an 1 Mol des jeweiligen Fettderivats im Mittel 1 bis 20 Mol des Alkylenoxids angelagert sind.

9. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Tensidkomponente ein oder mehrere Tenside mit HLB-Werten im Bereich von 10 bis 20, bevorzugt im Bereich von 13 bis 17, enthalten.

10. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Tensidkomponente ein oder mehrere nichtionische Tenside, bevorzugt lineare und/oder verzweigte Fettalkoholethoxylate, enthalten.

11. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Tensidkomponente das Anlagerungsprodukt von 12 EO an Kokosamin oder das Anlagerungsprodukt von 10 EO an ein mit Ethylenglykol ringgeöffnetes C_{12-14} -Epoxid oder eine Mischung beider Addukte, bevorzugt im Gewichtsverhältnis 1 : 1, enthalten.

12. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Entfettungsmittel,

(a) Alkalimetall- und/oder Ammoniumcarbonat und Alkalimetall- und/oder Ammoniumhydrogencarbonat in einer Gesamtmenge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 13 Gew.-%,

(b) einen oder mehrere Komplexbildner in einer Gesamtmenge von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 8 Gew.-%,

(c) ein oder mehrere anionische oder nichtionische Tenside in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 3 Gew.-%,

(d) gegebenenfalls weitere, in derartigen Entfettungsmitteln üblicherweise verwendete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe in einer Gesamtmenge von 0 bis 18 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, und

(e) Wasser in einer Menge enthalten, die die Gesamtmenge aller Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzt.

13. Entfettungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 8,5 bis 12,5, bevorzugt von 9,0 bis 9,8, aufweisen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

12

D 7599 EP

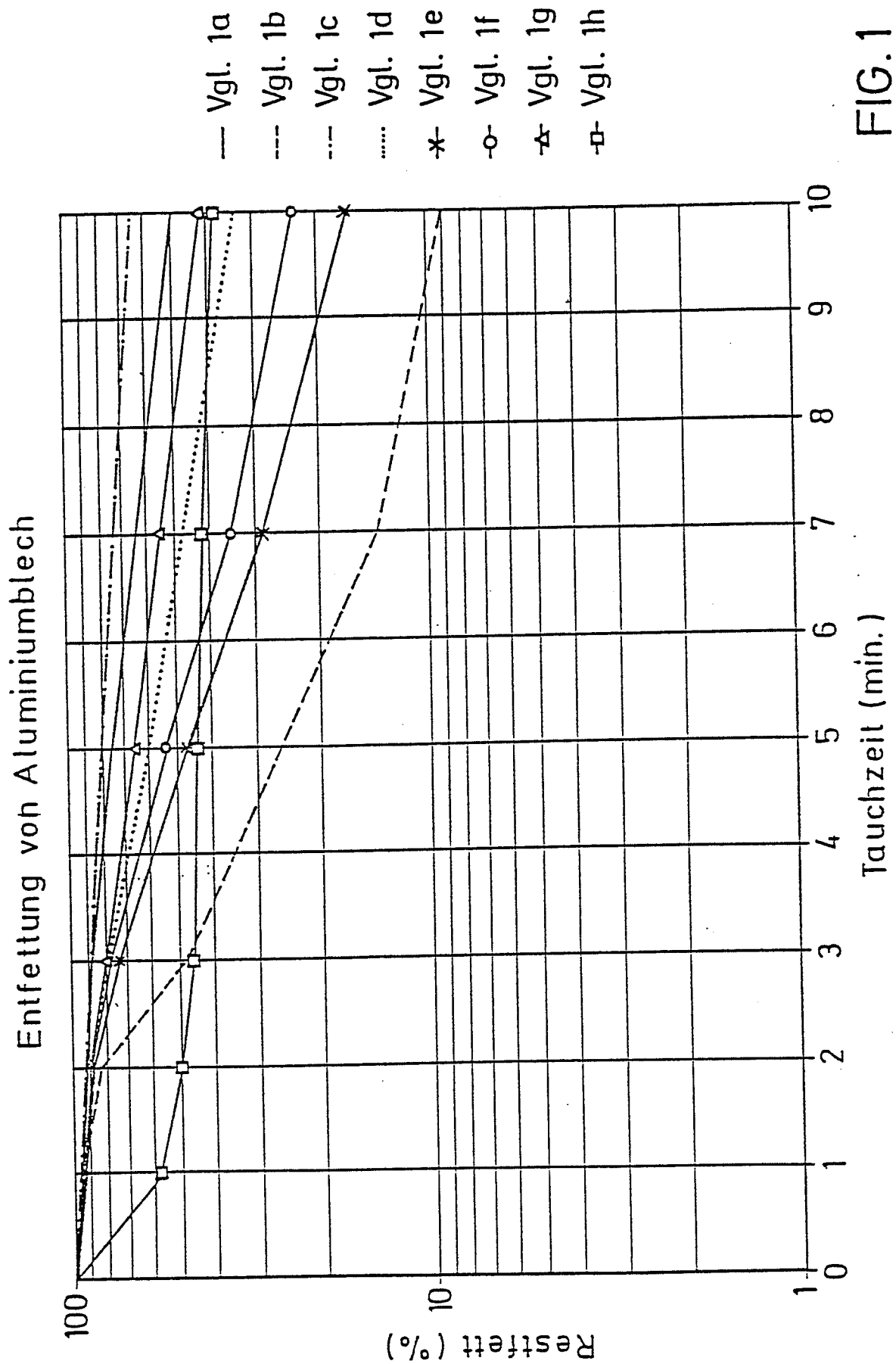


FIG. 1

D 7599 EP

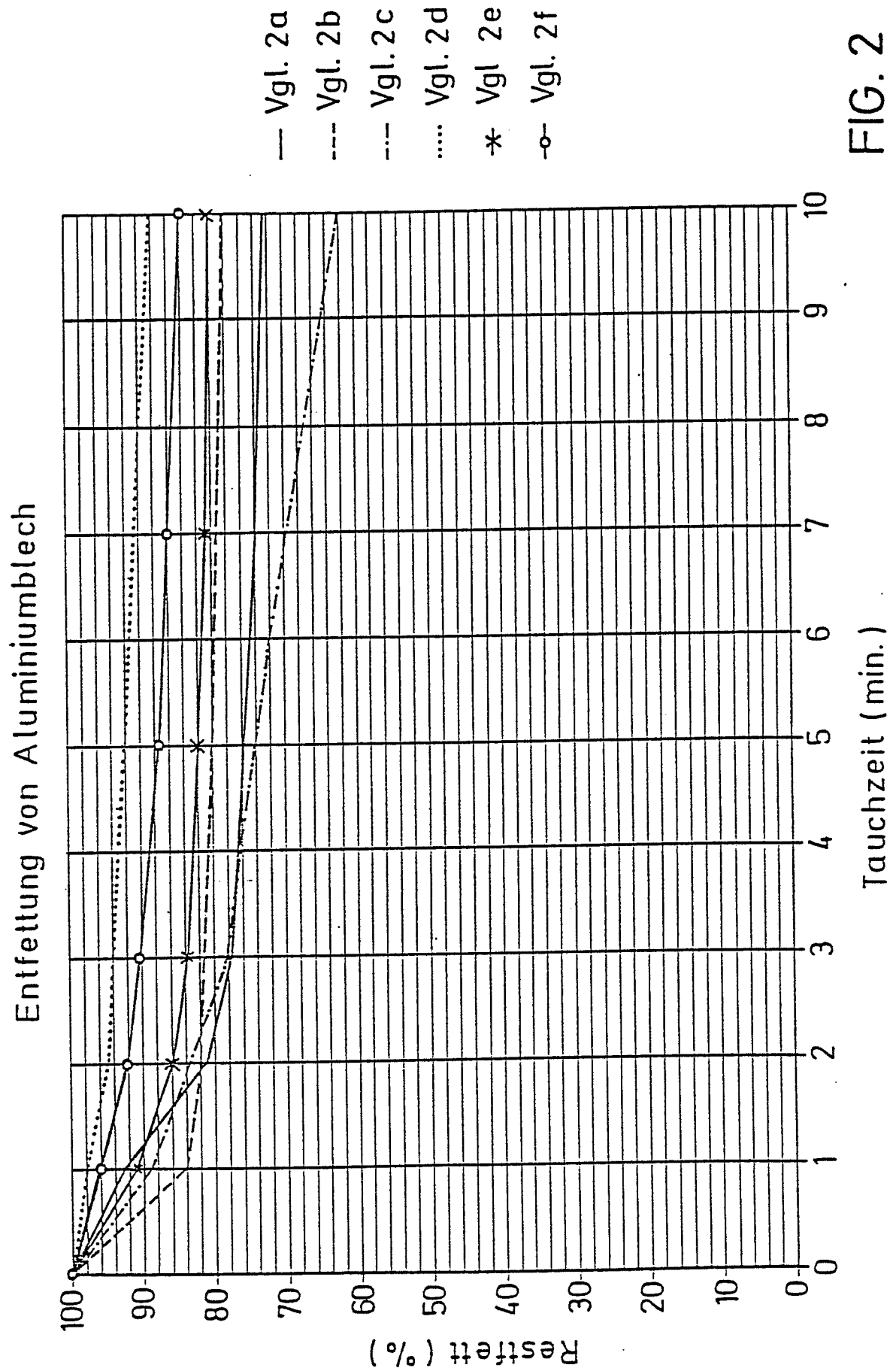


FIG. 2

D 7599 EP

Entfettung von Aluminiumblech

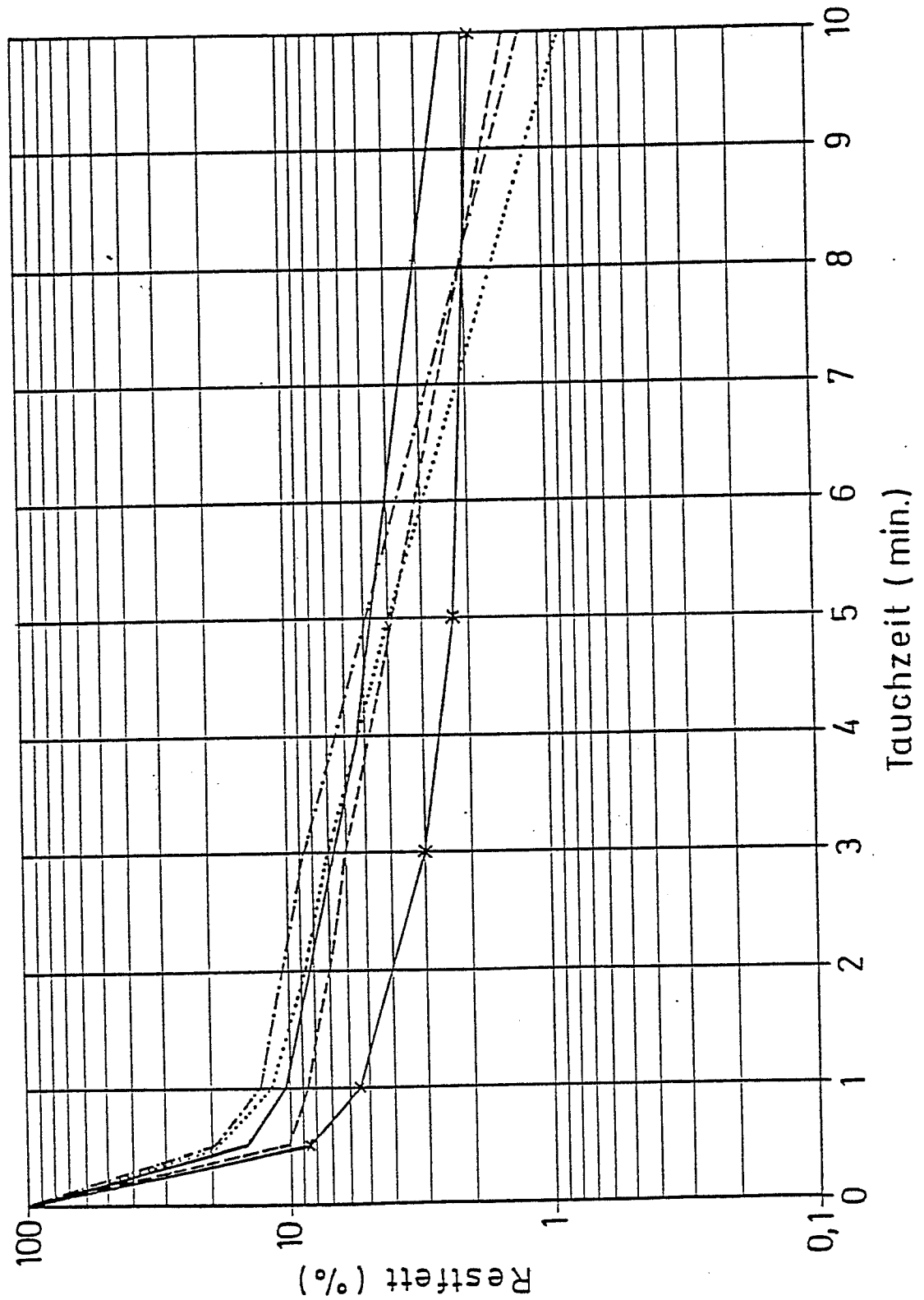
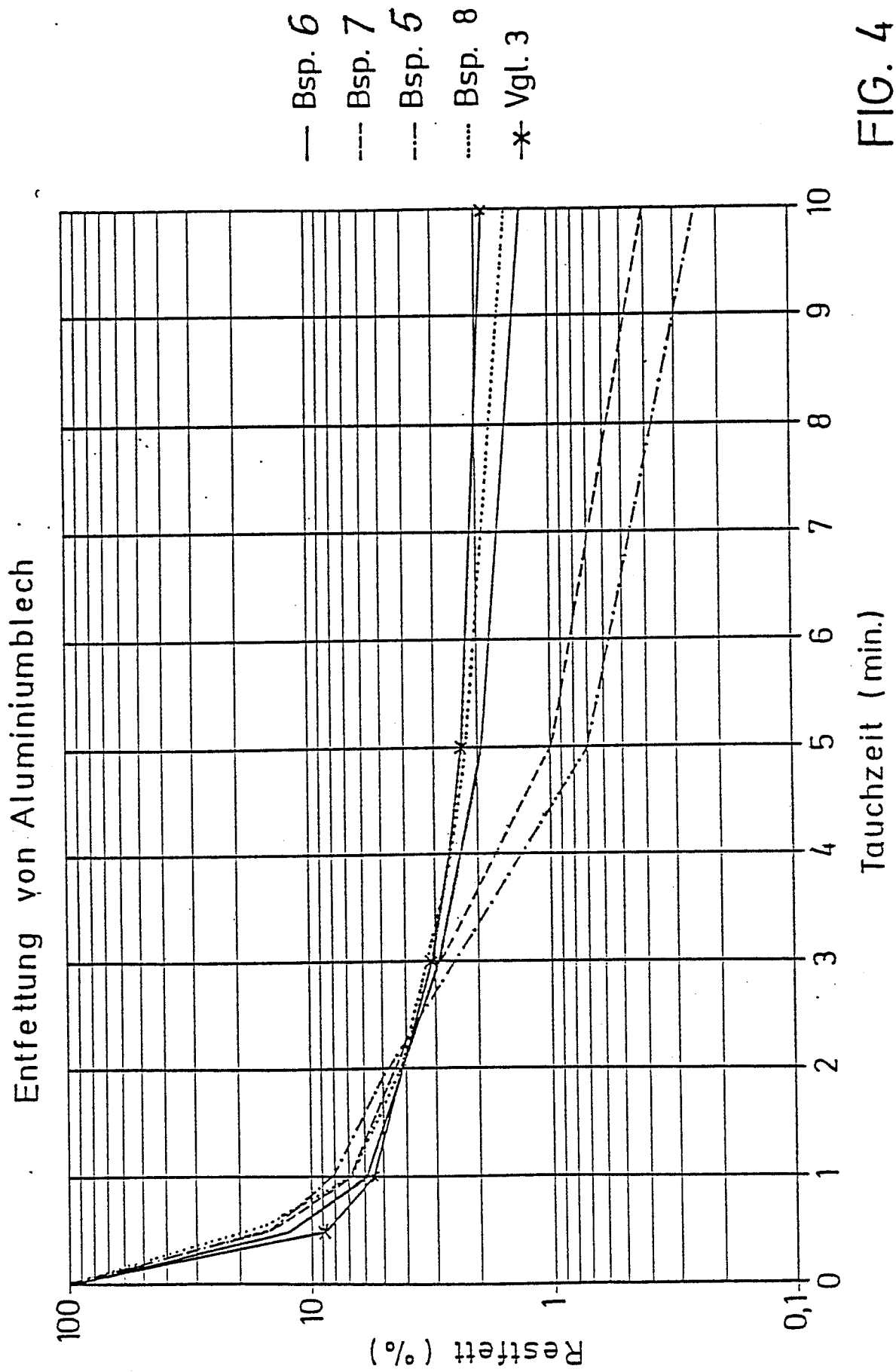


FIG. 3

D 7599 EP





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 3864

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 951 827 (J.E. BURROUGHS) * Patentansprüche 1-3; Spalte 3, Tabelle 1; Spalte 6, Tabelle 2; Spalte 5, Zeilen 36-44 *	1-4, 6, 12, 13	C 23 G 1/22
Y	* Patentansprüche *	5, 7, 8-11	
Y	DE-A-1 937 841 (HENKEL & CIE) * Patentansprüche 1, 2, 4; Seite 6, Zeilen 3-7; Seite 11, Beispiel 1a *	5, 7	
Y	DE-A-3 600 415 (W. CANNING GmbH) * Patentansprüche 1, 4, 7 *	8-11	
A	EP-A-0 181 673 (PARKER CHEMICAL CO.) * Patentansprüche 1, 4, 5; Seite 4, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 4 *	1-12	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 106, Nr. 10, März 1987, Seite 294, Zusammenfassung Nr. 71684u, Columbus, Ohio, US; & CS-A-228 481 (M. ZDENKA) 15-07-1986		
A	GB-A-1 293 440 (F.J. QUATTRINI)		
A	GB-A-2 148 942 (NIHON PARKERIZING CO.)		
A	US-A-4 048 121 (E.H. CHANG)		
A	FR-A-2 520 373 (CHEMICAL SCIENCES)		
D, A	EP-A-0 119 641 (UNILEVER) & US-A-4 528 039		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-06-1988	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	