

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 305 827
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88113539.6**

(51) Int. Cl.⁴: **B08B 3/12**

(22) Anmeldetag: **20.08.88**

(30) Priorität: **28.08.87 DE 3728771**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.89 Patentblatt 89/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: **Bartmuss, Manfred**
Oelhausenweg 8
D-4150 Krefeld 1(DE)
Erfinder: **Meffert, Alfred, Dr.**
Marie-Curie-Strasse 10
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **von Rybinski, Wolfgang, Dr.**
Leinenweberweg 12
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Syldatk, Andreas, Dr.**
Am Nettchesfeld 25
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Fues, Johann-Friedrich, Dr.**
Otto-Hahn-Strasse 157
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) **Verbessertes Verfahren zur Ultraschall-Reinigung von festen Formteilen.**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Reinigen von harten Werkstoffoberflächen durch deren Behandlung mit Ultraschall in netzenden wäßrig-tensidischen Bädern. Wesentlich ist hierbei, daß man zur Beschleunigung der Schmutzablösung und/oder zur Beseitigung von nicht oder nur unvollständig ablösbaren Verschmutzungen die zu reinigenden Oberflächen wenigstens vor einer abschließenden Beschallungsstufe derart intensiv mit einer tensidhaltigen Flüssigphase netzt, daß die der Oberflächenmikrostruktur und den verschmutzten Bereichen mikrodispers verteilt anhaftende Restluft wenigstens weitgehend verdrängt wird.

EP 0 305 827 A1

Verbessertes Verfahren zur Ultraschall-Reinigung von festen Formteilen

Die Erfindung betrifft Verbesserungen der bekannten Ultraschallreinigungstechnik zur Ablösung hartnäckiger Verschmutzungen unterschiedlichsten Ursprungs von der Oberfläche harter Werkstoffe durch Beschallung in Flüssigbädern.

Eine zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Standes der Ultraschallreinigungstechnik findet sich beispielsweise in "Metall" Internationale Zeitschrift für Technik und Wirtschaft, 8 (1981), 763 ff. Als Wasch- beziehungsweise Reinigungsflüssigkeiten werden nach der heutigen Praxis einerseits wäßrige Medien, in hohem Ausmaß aber flüssige Halogenkohlenwasserstoffe - die CKW (Chlorkohlenwasserstoffe) und FKW (Fluorkohlenwasserstoffe) - eingesetzt. Wäßrige Medien dienen zum Beseitigen von primär wasserlöslichen Substanzen, z.B. Härtesalzen, wäßrig gebundenen Lepp-, Polier- und Schleifpasten, komplexen Gebrauchsverschmutzungen verschiedenster Art sowie auch zum restlosen Abwaschen von pigmentartigen staubähnlichen Rückständen von Teilen, die mittels CKW vorentfettet wurden. CKW dienen in erster Linie zum Entfetten und Entölen von spanabhebend bearbeiteten Teilen, zum Abwaschen leicht löslicher Polierpasten und anderer Verunreinigungen, die in CKW löslich sind. FKW schließlich dienen zu einem großen Teil zum Waschen von Leiterplatten nach dem Löten, zum Abwaschen von komplexen Gebrauchsverschmutzungen, insbesondere in Form von Emulsionen aus FKW und Wasser und für weitere Anwendungszwecke.

Wäßrige Medien sind wegen ihrer breiten Anwendbarkeit auf die verschiedenartigsten Substrate, vor allen Dingen aber auch deswegen besonders interessante Arbeitsmittel für das hier betroffene Gebiet, weil der Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen der hier betroffenen Art in Industrie und Technik zunehmenden Bedenken begegnet. Ein weitgehender Austausch solcher organischer Reinigungs- bzw. Behandlungsbäder gegen wäßrige Medien könnte in der Zukunft beträchtliche Bedeutung bekommen. Ein ernsthaftes Hindernis ist jedoch die häufig beschränkte Wirksamkeit des durch Ultraschalleinwirkung ausgelösten Reinigungseffektes im wäßrigen Bad. Für eine Vielzahl von Anschmutzungen scheint bis heute der Gebrauch von halogenierten Kohlenwasserstoffen unverzichtbar zu sein. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Reinigungsproblemen, die unter Einsatz des bisherigen Wissens mit keiner der bekannten Techniken im Ultraschallreinigungsverfahren gelöst werden können.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, Verfahren der genannten Art, die insbesondere mit wäßrig-tensidischen Bädern als Flüssigphase arbeiten, substantiell zu verbessern. Die Erfindung will damit insbesondere einerseits neue Bereiche für die an sich bekannte Technik der Ultraschallreinigung erschließen, zum anderen ist es eine Teilaufgabe der Erfindung, die Effektivität des Ultraschallreinigens in wäßrig-tensidischer Flotte so zu verbessern, daß eine Substitution der Halogenkohlenwasserstoffloten durch wäßrige Behandlungsmedien möglich wird.

Die technische Lösung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht von der Erkenntnis aus, daß gerade beim Arbeiten mit wäßrig-tensidischen Flotten einem vorbereitenden Teilaspekt des Gesamtverfahrens entscheidende Bedeutung für das letztlich einzustellende Reinigungsergebnis zukommt. Hierbei handelt es sich um das Netzen der zu reinigenden Oberflächenmikrostruktur und dabei insbesondere gerade um das Netzen der Mikrostruktur entsprechender verschmutzter Bereiche mit tensidhaltiger wäßriger Flüssigphase. Entscheidend für das nachfolgende Reinigungsergebnis unter Ultraschalleinwirkung ist, daß es bei der Netzung gelingt, die auf und in der Feststoffoberfläche bzw. der Verschmutzung mikrodispers verteilt anhaftende Restluft wenigstens weitgehend durch diese Flüssigphase zu verdrängen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in der allgemeinsten Fassung ein Verfahren zum Reinigen von harten Werkstoffoberflächen durch deren Behandlung mit Ultraschall im wäßrig-tensidischen Bädern. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die zu reinigenden Oberflächen wenigstens vor einer abschließenden Beschallungsstufe derart intensiv mit einer tensidhaltigen Flüssigphase netzt, daß die der Oberflächenmikrostruktur und den verschmutzten Bereichen mikrodispers anhaftende Restluft wenigstens weitgehend verdrängt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Beschleunigung der Schmutzablösung und/oder zur Beseitigung von Verschmutzungen, die sich sonst unter der Einwirkung von Ultraschall nicht oder nur unvollständig ablösen lassen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Metalloberflächen im sauberen und insbesondere im verschmutzten Zustand zeigen, daß auch die makroskopisch glatt erscheinende Fläche in Wirklichkeit eine tiefgehend zerklüftete Struktur aufweist. Beim Eintauchen des Werkstücks, insbesondere im trockenen Zustand in wäßrige Phasen wird eine solche Oberflächenstruktur nur scheinbar vollständig benetzt. Tatsächlich werden jedoch beträchtliche Anteile mikrodispers verteilter Restluft in der zerklüfteten Metalloberfläche und/oder in dem entsprechend ausgestalteten verschmutzten Bereich eingeschlossen und durch das Überziehen mit einem Flüssigkeitsfilm hier immobilisiert. Fettige Verschmutzungsanteile können diesen

Effekt substantiell verstärken. Besonders ausgeprägt ist dieser Sachverhalt beim Arbeiten mit wäßrigen Flotten, während CKW und FKW als bessere Lösungs- und Netzmittel von vorneherein hier weniger Probleme geben.

Mikrodispers verteilt anhaftende Restluft auf bzw. in dem Schmutz und der Feststoffoberfläche führt zu substantieller Beeinträchtigung des Reinigungsergebnisses bei Ultraschalleinwirkung. Die nicht mit Flüssigphase genetzten Anteile haften fest auf der Werkstoffoberfläche. Zusätzlich bricht die Ultraschallwelle an der Grenzfläche flüssig/gasförmig praktisch völlig ab, so daß diese Bereiche starke Isolatoren gegen eine tiefer eingreifende Ultraschallwirkung sind.

Wird demgegenüber die zu reinigende Oberfläche vor der Beschallung oder wenigstens vor einer abschließenden Beschallungsstufe intensiv unter Verdrängung der mikrodispers anhaftenden Restluft mit einer tensidhaltigen Flüssigphase genetzt, so werden Reinigungsaufgaben mit wäßrigen Medien lösbar, die bisher keiner Technologie der Ultraschallreinigung als zugänglich erschienen. Ersichtlich wird das aus dem nachfolgend geschilderten Beispiel.

Bei der autophoretischen Beschichtung von beispielsweise Stahlblechen mit korrosionsfesten Lack- schichten werden die Metallteile durch filmbildende Polymere aus der wäßrigen Phase beschichtet, vergleiche hierzu beispielsweise GB-PSen 15 38 911, 11 30 687, 15 59 118 und 14 67 151. Für eine gute Haftung der Beschichtung ist die Reinheit der Metalloberfläche von großer Bedeutung. Besondere Probleme bereitet die Entfernung des Kohlenstoffes von Stahloberflächen. Der Kohlenstoff lagert sich bei der Temperaturbehandlung der Stahlteile, zum Beispiel bei Blattfedern in der Automobilindustrie, an der Oberfläche ab. Da die Beschichtung auf den kohlenstoffhaltigen Flächen nicht haftet, muß der Kohlenstoff entfernt werden. Versuche zur Reinigung mit und ohne Einsatz von Ultraschalltechnologie, aber auch die nicht beschallte Reinigung mit alkalischen Reinigern und Oxidationsmitteln führten bisher nicht zum gewünschten Erfolg. Lediglich durch Einwirken starker mechanischer Kräfte - zum Beispiel durch Behandlung mit Stahlbürsten - konnten die Ablagerungen entfernt werden. Für den praktischen Einsatz ist eine solche Reinigung jedoch nicht geeignet.

Unter Benutzung der im nachfolgenden im einzelnen geschilderten Prinzipien des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es jetzt, in wäßrig-tensidischen Bädern durch Einwirkung von Ultraschall zur vollständigen Entfernung der Kohlenstoffablagerungen zu kommen. Damit werden auch solche Metallteile der nachfolgenden autophoretischen Beschichtung zugänglich, die bisher hierfür als ungeeignet angesehen worden sind.

Entscheidende Bedeutung kommt damit im erfindungsgemäßen Verfahren dem Verdrängen der in der Mikrostruktur von Feststoffoberfläche und/oder in der aufgetragenen Verunreinigung festgehaltenen Restluft zu, so daß dort die Konzentration an gaserfüllten Mikrohohlräumen wenigstens substantiell gesenkt wird. Zur Lösung dieser Teilaufgabe steht dem Fachmann eine Vielzahl von wirksamen Netzhilfsmitteln zur Verfügung, die sich in die Klasse der Tenside, Emulgatoren und/oder Waschkraft- bzw. Reinigungsverstärker einordnen lassen, wie sie in an sich üblichen technischen Reinigungsverfahren oder auch bei der Textilwäsche bzw. -reinigung zur Verwendung kommen. Aus der dem Fachmann heute gegebenen breiten Palette von einschlägigen Netzhilfsmitteln können durch einfache Vorversuche geeignete Mittel in Abstimmung mit den sonstigen Bedingungen des Reinigungsverfahrens leicht ermittelt werden. In diesem Zusammenhang sind die nachfolgenden weiteren der erfindungsgemäßen Lehre zugrunde liegenden Feststellungen von Bedeutung.

Die Einwirkung von Ultraschall der heute üblichen technischen Frequenzen muß keine oder keine wesentliche Erleichterung der Beseitigung von mikrodisperser Restluft in den Problembereichen bedeuten. Die anhaltende und insbesondere kontinuierliche Einwirkung von Ultraschall auf das zu reinigende Werkstück kann dementsprechend gerade nicht reinigungsverstärkend, sondern eher sich selbst inhibierend wirken.

Die erfindungsgemäß geforderte Verdrängung der mikrodispers verteilten Restluft erfolgt durch das geeignet ausgewählte Kräftespiel des an sich bekannten Netzungsvorganges, der damit sogar zum zeitbestimmenden Schritt des Reinigungsverfahrens unter Ultraschalleinwirkung werden kann. Die Ultraschalleinwirkung kann diesen Netzvorgang ggf. beeinflussen, aber nicht notwendigerweise beschleunigen. Wäßrig-tensidisch genetzte Schmutzanteile werden ersichtlich unter Schalleinwirkung nahezu unmittelbar abgelöst. Dann bedarf es aber des weiteren Eindringens der netzenden Flüssigphase in die Tiefenstruktur der abzulösenden Verschmutzung und des Verdrängens der hier mikrodispers festgehaltenen Luft, bevor weitere Reinigungsergebnisse durch Schalleinwirkung sichtbar werden können. Die technische Lösung für die der Erfindung zugrunde liegende Problematik liegt in der richtigen Kombination der Kräfte, die sich einerseits dem Begriff des Netzens im konventionellen Sinne und andererseits dem Begriff der Oberflächenreinigung durch Ultraschalleinwirkung, insbesondere unter Ausnutzung der hierdurch hervorgerufenen Kavitationskräfte subsumieren lassen. In der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfah-

rens wird der Netzvorgang zur Verdrängung dieser Restluft wenigstens anteilsweise unter Ausschluß von Ultraschalleinwirkung vorgenommen.

Zur Beseitigung hartnäckiger Anschmutzungen kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der Zyklus von Netzen und nachfolgendem Beschallen ein- oder mehrfach wiederholt werden. Die
 5 Stufen des Netzens und Beschallens können dabei unter gleichen Verfahrensbedingungen - insbesondere also mit der gleichen tensidhaltigen Flüssigphase bei festgelegter Verfahrenstemperatur - erfolgen, es kann erfindungsgemäß aber auch bevorzugt sein, diese Stufen des Netzens und Beschallens bei jeweils unterschiedlichen Bedingungen durchzuführen, die auf den jeweiligen Verfahrenszweck hin optimiert sind.

Verschiedenartigste Kombinationen von Netzen und Ultraschallbehandlung können zum gewünschte
 10 Erfolg führen. Dabei liegt es im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns, insbesondere in der Stufe des Netzens Verfahrensbedingungen einzusetzen, die die angestrebte durchdringende Netzung unter Verdrängung der festgehaltenen Restluft fördern. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind in diesem Zusammenhang die folgenden Parameter zu nennen, die einzeln oder auch im Verbund miteinander eingesetzt werden können.

15 Zur Förderung des Netzvorganges kann wenigstens in diesen Stufen des Verfahrens bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden. Während bekanntlich die durch Kavitationsbildung unter Ultraschalleinwirkung ausgelösten Reinigungskräfte mit abnehmenden Temperaturen zunehmen, kann insbesondere beim Arbeiten mit wäßrig-tensidischen Lösungen der Netzvorgang durch steigende Temperaturen begünstigt werden. In dieser Stufe des Netzens können beispielsweise Temperaturen im Bereich bis 90 °C, vorzugs-
 20 weise im Bereich von etwa 35 bis 70 °C eingesetzt werden, wobei es häufig ausreichend ist, Temperaturen im Bereich von etwa 35 bis 50 °C zu verwenden. Bei der Trennung von Netzung und Ultraschallbehandlung in zwei unterschiedliche Verfahrensschritte kann jede Verfahrensstufe, insbesondere in dieser Beziehung, dem angestrebten Verfahrenszweck optimal angepaßt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung des Netzvorganges in Richtung auf die Verdrängung uner-
 25 wünschter Restluft liegt in der Steigerung der Tensidkonzentration in der Flüssigphase während der Netzstufe. Die Erfindung sieht hier insbesondere das Arbeiten mit unterschiedlichen Bädern in den Stufen des Netzens und der Ultraschallbehandlung vor. Dabei kann der Netzvorgang in einem vergleichsweise tensidreichen Bad erfolgen. Der genetzte Gegenstand wird dann in ein tensidarmes oder gar tensidfreies wäßriges Bad überführt und dort der Einwirkung von Ultraschall ausgesetzt.

30 Zur Verstärkung der Netzung kann erfindungsgemäß aber auch vorgesehen sein, in der Netzstufe das zu reinigende Materialstück laminarer und/oder bevorzugt turbulenter Strömung auszusetzen, so daß insbesondere der die Feststoffoberfläche berührende Flüssigkeitsfilm zusätzlich mechanischen Krafteinwirkungen ausgesetzt wird.

Die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Handelns sieht vor, daß die Dauer der
 35 jeweiligen Beschallungsphasen begrenzt wird. Die ununterbrochene Einwirkung von Ultraschall auf das zu reinigende, in die Flüssigphase getauchte Werkstück dauert in dieser bevorzugten Ausführungsform höchstens etwa 10 Minuten, liegt aber vorzugsweise bei wesentlich kürzeren Zeiträumen, z.B. im Bereich von etwa 0,2 bis 5 Minuten. Anlaß hierfür ist die Feststellung, daß genetzte Schmutzanteile unter Ultraschalleinwirkung nahezu unmittelbar abgelöst werden. Ist die Reinigung jetzt noch nicht ausreichend,
 40 ist es richtiger, nachfolgend die Netzung in Abwesenheit von Ultraschalleinwirkung fortzusetzen, als die Ultraschallbehandlung auszudehnen.

Die Dauer eines einzelnen Beschallungszeitraumes innerhalb des Gesamtverfahrens kann dementsprechend vergleichsweise sehr kurz sein. Häufig reichen für einen solchen Beschallungszeitraum schon
 45 Zeitspannen im Sekundenbereich, beispielsweise 5 - 60 Sekunden. Im allgemeinen wird ein Beschallungszeitraum nicht länger als etwa 5 Minuten betragen. Bevorzugte Werte für die Dauer jeweils einer Beschallungsphase liegen im Bereich von etwa 2 bis 200 Sekunden und insbesondere im Bereich von etwa 3 bis 120 Sekunden.

Die bei Mehrfachbeschallung an die jeweilige Beschallungsphase anschließenden Netzstufen sind in ihrer Dauer von den in der Netzung im einzelnen eingesetzten Parametern und damit der Netzungsintensität
 50 bestimmt. Die Dauer der Netzungsstufen kann insgesamt kürzer, etwa gleich oder länger als die Summe der Beschallungsstufen gewählt werden. In wichtigen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Handelns entspricht die Dauer der insgesamt eingesetzten Netzstufen wenigstens etwa der Dauer der Beschallungsstufen, wobei der Zeitraum für die Benetzung durchaus auch das Mehrfache des insgesamt aufgewandten Zeitraums für die Beschallung ausmachen kann. Anhand des eingangs erwähnten Beispiels der Entfernung
 55 von Kohlenstoffablagerungen auf gehärteten Stahlblechen wird im nachfolgenden noch gezeigt werden, daß das "Einschaukeln" in den Reinigungsvorgang mit kurzfristigen Phasen von Netzen und Beschallen wesentlich wirkungsvoller sein kann als vergleichsweise längere Phasen, insbesondere der Ultraschallbehandlung.

Netzen und Beschallen werden in der bevorzugten Ausführungsform mit wäßrigen Bädern durchgeführt, die gleiche oder, wie angegeben, auch unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen können. So kann insbesondere im Netzbad neben der Mitverwendung von tensidischen Komponenten die Mitverwendung weiterer Hilfsmittel zur Verdrängung der mikrodispersen Restluft zweckmäßig sein. Hier kommen beispielsweise die Zumischung wasserlöslicher organischer Flüssigphasen und/oder die Mitverwendung anderer Wasch- bzw. Reinigungskraftverstärker in Betracht, wie sie insgesamt aus der einschlägigen Literatur der Fachwelt zur Metallreinigung und/oder zur Textilwäsche bekannt sind. Ein wichtiges Hilfsmittel in diesem Sinne ist die Mitverwendung von löslichen Elektrolytsalzen, beispielsweise Natriumsulfat. Die Durchnetzungswirkung einer vorgegebenen wäßrig-tensidischen Flotte und damit die Verdrängung der mikrodispersen Restluft kann durch Zugabe beträchtlicher Mengen solcher löslicher Elektrolytsalze in der Netzstufe bedeutend gesteigert werden.

Geeignet sind beispielsweise Mengen der Elektrolytsalze von wenigstens 2, vorzugsweise wenigstens 10 Gramm pro Liter. Die obere Grenze liegt bei der Löslichkeit des jeweiligen Elektrolytsalzes, üblicherweise bei Mengen von etwa 80 Gramm pro Liter vorzugsweise bei Mengen von etwa 50 Gramm pro Liter.

Sowohl in der Stufe der Netzung wie auch in der Beschallung kann mit sauren, neutralen oder alkalischen Behandlungsbädern gearbeitet werden. Für die Intensivnetzung von Verschmutzungen auf Metalloberflächen kann die Netzung in schwach sauren bis neutralen Bädern besonders zweckmäßig sein. Hier kann es bevorzugt sein, entsprechende pH-Bereiche des Bades von etwa 3 -7, insbesondere von etwa 4 - 7 und bevorzugt von etwa 5 - 6,5 einzustellen. Die Verwendung nichtkorrosiver Hilfsmittel zur Einstellung des pH-Wertes ist bevorzugt. Hierzu kommen insbesondere saure Salze und/oder schwache Säuren, insbesondere organische Säuren in Betracht. Ein geeignetes Mittel zur Einstellung schwachsaurer pH-Werte im Bad sind beispielsweise multifunktionelle niedere Carbonsäuren von der Art der Oxalsäure, Citronensäure, Malein- bzw. Fumarsäure und dergleichen.

In Abstimmung mit den gewählten Bedingungen der Netzstufe erfolgt die Auswahl geeigneter Tenside, Emulgatoren, Waschkraftverstärker und/oder sonstiger Hilfsmittel zur verbesserten Netzung. Wiederum für die Netzung von Metalloberflächen hat sich die Verwendung von Kationtensiden als besonders wirksam erwiesen. Neben oder an Stelle der Kationtenside kommt nichtionischen Tensidkomponenten bzw. Waschkraftverstärkern besondere Bedeutung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre zu. Die Chemie wasch- bzw. reinigungsaktiver Tenside hat bekanntlich eine besondere Entwicklung im Rahmen der Textilwäsche gefunden. Die einschlägige Literatur gibt umfangreiche Hinweise auf geeignete Tensidkomponenten für wäßrig-tensidische Flotten und insbesondere auch auf die Klasse der kationischen und/oder nichtionischen, bevorzugt wasserlöslichen Tensidverbindungen.

Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf Ullmann "Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 24, Waschmittel insbesondere Unterkapitel 3.1 "Tenside", a.a.O. Seiten 81 bis 91. Zur Unterstützung der Tensidwirkung kann auch im erfindungsgemäßen Verfahren von der aus der Textilwaschmittel-Chemie bekannten Builderwirkung geeigneter, die Waschkraft verstärkender Zusatzstoffe, Gebrauch gemacht werden. Zu den Buildersubstanzen zählen insbesondere bestimmte alkalische Komponenten, wie Natriumcarbonat, Natriumsilikat, Natriumdiphosphat und/oder Natriumtriphosphat u.dgl.. Zu solchen auch im erfindungsgemäßen Verfahren zur Intensivierung des Netzvorganges geeigneten Buildersubstanzen wird auf die genannte Literaturstelle Ullmann a.a.O. Unterkapitel 3.2 Builder, Seiten 91 bis 97, verwiesen.

Geeignete Tensidgehalte für die Verfahrensstufe des Netzens liegen beispielsweise im Bereich von etwa 0,5 g Aktivsubstanz (AS)/l bis 10g AS/l. Es kann aber auch mit noch höheren Tensidkonzentrationen gearbeitet werden, wenn sich das im Einzelfall als hilfreich für die durchdringende Entlüftung erweist. Übliche Tensidgehalte können im Bereich von etwa 0,5 g AS/l bis etwa 5 g AS/l liegen. Die Tensidgehalte während der Stufe des Beschallens können in den gleichen Bereichen liegen, obwohl sie hier weitaus weniger kritisch sind. Beispielsweise kann das wäßrig-tensidisch genetzte und noch nasse Materialstück in eine an sich tensidfreie wäßrige Flotte eingetragen und dort beschallt werden, so daß sich letztlich nur durch Tensidübertrag in der Beschallungsstufe ein Tensidgehalt aufbaut.

Als Frequenzbereich kommt für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der heute bekannte und genutzte Bereich in Betracht. Bevorzugte Frequenzen in der Beschallung liegen damit im Bereich bis etwa 100 kHz, besonders geeignet kann der Bereich von etwa 20 bis 60 kHz und insbesondere der Bereich von etwa 20 bis 40 kHz sein. Der Leistungseintrag bzw. die Leistungsdichte im beschallten Badvolumen liegt in der bevorzugten Ausführungsform ebenfalls bei den heute üblichen Werten, also beispielsweise bei den Werten bis etwa 25 W/l und insbesondere im Bereich bis etwa 15 W/l.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch und gerade für die Ablösung wasserunlöslicher bzw. wasserschwerlöslicher Verunreinigungen unter Ultraschalleinwirkung in wäßrig-tensidischen Flotten. Erfast sind damit sowohl große Bereiche von Fett- bzw. Ölverschmutzungen bis hin zu

unlöslichen Feststoffverschmutzungen, die scheinbar nicht ablösbar fest mit der Oberfläche des festen Werkstoffes verhaftet sind. Die bei der Stahltemperung ausgetretenen Kohlenstoffverunreinigungen von entsprechenden Metalloberflächen sind hierfür ein Beispiel. Andere Beispiele sind fest haftende Rückstände aus der Metallverarbeitung bzw. -bearbeitung, wie fest haftende Rückstände von Polierpasten, Ziehmittel

oder beliebige komplexe Gebrauchsverschmutzungen.
Das Verfahren der Erfindung ist nicht auf die Reinigung von Metallteilen eingeschränkt, es eignet sich ganz allgemein für die Reinigung von harten Werkstoffen, neben Metallen also insbesondere für Formteile aus Kunststoff, Glas, Keramik und dergleichen. Besonders auf Kunststoffteilen können bekanntlich ungewöhnlich festsitzende Verschmutzungen aus dem Gebrauch des Kunststoffformteils vorliegen, die in der bisherigen Praxis der Ultraschallreinigung nicht vollständig entfernbar sind. Durch den erfindungsgemäßen Zyklus von Netzen und Beschallen, der beliebig oft wiederholt werden kann und in seiner zeitlichen Ausdehnung insbesondere die Zyklen der Beschallungsstufen auf ein Mindestmaß zurückschneidet, können hier befriedigende Reinigungsergebnisse mit einem verminderten Energie- und Zeitaufwand erhalten werden.

15

Beispiel

LKW-Blattfedern aus der technischen Fertigung mit einer mit Kohlenstoffablagerungen verunreinigten Oberfläche werden den Untersuchungen zugrunde gelegt.

Bei jedem Versuch wurde die Stahlprobe zunächst durch Eintauchen in die Tensidlösung für den jeweils angegebenen Zeitraum benetzt und nachfolgend mit Ultraschall behandelt. Zur leichteren Beurteilung des Reinigungserfolges wurden die Stahlbleche jeweils nur zur Hälfte in die Reinigungslösungen eingetaucht.

Die Benetzungszeiten und die Dauer der Ultraschalleinwirkung betrugen - sofern nichts anderes angegeben ist - jeweils 1 Minute.

Die Versuche werden in einem Ultraschallbad der Firma Bandelin electronic, Berlin, durchgeführt, Bad-Volumen 2,5 l, Frequenz 35 kHz.

Versuche zur Reinigung der Metalloberfläche mit alkalischen Reinigern und Oxidationsmitteln in konventionellen Verfahren hatten zu keinem Erfolg geführt.

Vorversuche zur Oberflächenreinigung unter Ultraschalleinwirkung hatten gezeigt, daß mit kationischen Tensiden im sauren pH-Bereich die besten Ergebnisse zu erwarten sind. Zusätzlich waren auch gewisse Erfolge unter Einsatz von nichtionischen Tensiden festzustellen. In keinem Fall gelang jedoch nach herkömmlichem Verfahren eine Entfernung der Kohlenstoffbelegung im geforderten Ausmaß. Ein Eintauchen der nichtbenetzten Blattfedern direkt in das Ultraschallbad führt zu deutlich schlechteren Ergebnissen als das stufenweise Arbeiten mit einer vorgängigen Netzungsstufe in Abwesenheit von Ultraschalleinwirkung und erst nachfolgender Ultraschallbehandlung.

Die Entfernung der Kohlenstoffablagerungen wurde visuell durch Vergleich des eingetauchten Teils mit dem unbehandelten Metallstück beurteilt und mit einer Punkteskala von 0 bis 6 bewertet. Der Wert "0" wird dabei einem nicht behandelten Metallteil zugeordnet, während "6" die vollständige Entfernung der Kohlenstoffablagerung bedeutet.

Aus der Klasse der kationischen Tenside wurden eingesetzt Lauryltrimethylammoniumchlorid (Dehyquart LT) und Laurylpyridiniumbisulfat (Dehyquart D). Als nichtionisches Tensid wurde Nonylphenolglycoether (NP 8) eingesetzt.

Zur Einstellung des schwachsauren pH-Wertes im Bad kommt Citronensäure zum Einsatz. Die Reinigungsleistung der Säure gegenüber den Kohlenstoffablagerungen ist nur gering und steigt mit erhöhter Citronensäurekonzentration nur leicht an. Beim Versuch des Arbeitens mit Schwefelsäure enthaltenden Bädern wird verstärkte Korrosionsneigung beobachtet.

Zur Prüfung der Reinigungsleistung der Kationtenside werden zunächst als Standardbedingungen der Einsatz von 1 g/l Citronensäure und 1 g/l Tensid gewählt. Es zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen bei einmaligem Zyklus von Netzen und Beschallen für jeweils eine Minute die gewünschte Reinigungswirkung nicht eintritt. Durch Steigerung der Tensidkonzentration werden die Kohlenstoffablagerungen von den Metalloberflächen stärker entfernt. Bei diesen Versuchen werden die Metallteile mit den Tensidlösungen zunächst ohne Ultraschall vorbehandelt und anschließend in einem tensidfreien citronensäurehaltigen Bad mit Ultraschall behandelt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Reinigung			
Tensid	c (g/l):	1	5	wäßrig-konzentrierte Lösung
Dehyquart LT		1	1	4
Dehyquart D		1	2	3
cCitronensäure = 1 g / l				

Zur Verbesserung der Netzung und damit zur Verbesserung der Kohlenstoffentfernung von der Metalloberfläche wird die Badtemperatur von 25 °C auf 40 °C erhöht. Dadurch wird die Reinigungsleistung verbessert. Ein weiterer Anstieg der Temperatur auf 60 °C führte zu keiner signifikanten Verbesserung der bereits guten Kohlenstoffentfernung. Es wird jedoch eine verstärkte Korrosionsneigung der Metallteile beobachtet. Alle weiteren Versuche zur Optimierung der Kohlenstoffentfernung werden daher bei 40 °C durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Reinigungsleistung ist in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

		Reinigung		
Tensid	Temperatur:	25 °C	40 °C	60 °C
Dehyquart D		3	5	5
cCitronensäure = 3 g/l; cDehyquart D = 5 g/l				

Die Abhängigkeit der Kohlenstoffentfernung von der Säure- und Kationensid-Konzentration bei 40 °C ist in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt. Durch eine Erhöhung der Konzentration der Citronensäure und des Kationensids Dehyquart D in der Netzstufe kann die Reinigungswirkung des Ultraschallbades deutlich gesteigert werden. Eine weitere Steigerung der Konzentrationen über die in der nachfolgenden Tabelle 3 angegebenen Werte ergab keine verbesserte Reinigungswirkung.

Tabelle 3

Zusätze (g/l)		Reinigung
Citronensäure	Dehyquart D	
1	1	1
1	5	2
3	-	3
3	5	5
40 °C		

Durch die Verwendung von Mischungen aus kationischen Tensiden (Dehyquart D) und nichtionischen Tensiden (NP8) kann zwar die Kohlenstoffentfernung gegenüber dem alleinigen Einsatz des kationischen Tensids nicht mehr signifikant gesteigert werden, entsprechende Untersuchungen zeigen jedoch, daß die für die Reinigung notwendige Dauer der Ultraschallbehandlung verringert werden kann.

Durch eine Mehrfachbehandlung der Metallteile kann die Kohlenstoffentfernung stark verbessert werden. Werden die Metallproben mehrfach hintereinander jeweils 1 Minute in der Tensidlösung genetzt und dann 1 Minute mit Ultraschall behandelt, so steigt die Reinigungswirkung teilweise deutlich an. Besonders ausgeprägt zeigt sich dieser Effekt bei Reinigungslösungen, die bei einer einmaligen Behandlung der Metallteile keine ausreichende Kohlenstoffentfernung zeigten. So konnte durch eine Mehrfachbehandlung auch mit NP8 alleine sowie mit abgesenkter Citronensäurekonzentration bereits eine gute Reinigungswirkung erzielt

werden. Es erwies sich dabei als ausreichend, die Benetzungszeit und Dauer der Ultraschallbehandlung auf jeweils 15 Sekunden pro Verfahrensstufe zu verringern. Durch mehrfache Wiederholung entsprechender Arbeitszyklen kann mit der Mischung aus Dehyquart D und NP8 in Gegenwart von 1g/l Citronensäure eine vollständige Entfernung der Kohlenstoffablagerung erreicht werden. Die nachfolgende Tabelle 4 gibt eine Zusammenfassung wichtiger Verfahrensergebnisse zu einer solchen Mehrfachbehandlung bei 40 °C.

Tabelle 4

Zusätze g/l			Reinigung			
Citronensäure	Dehyquart D	NP8	1.	2.	3.	4
1	-	1	2	4	-	-
1	1	1	2	3	-	-
1	5	5	-	-	-	6
3	5	5	5	5	4	-
1. 1 Minute Benetzung + 1 Minute Ultraschall 2. 2 x 1 Minute Benetzung + 1 Minute Ultraschall 3. 3 x 1 Minute Benetzung + 1 Minute Ultraschall 4. 3 x 1 Minute Benetzung + 1 Minute Ultraschall + 5 x 15 Sekunden Benetzung + 15 Sekunden Ultraschall						

Ansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von harten Werkstoffoberflächen durch deren Behandlung mit Ultraschall in netzenden wäßrig-tensidischen Bädern dadurch gekennzeichnet, daß man zur Beschleunigung der Schmutzablösung und/oder zur Beseitigung von nicht oder nur unvollständig ablösbaren Verschmutzungen die zu reinigenden Oberflächen wenigstens vor einer abschließenden Beschallungsstufe derart intensiv mit einer tensidhaltigen Flüssigphase netzt, daß die der Oberflächenmikrostruktur und den verschmutzten Bereichen mikrodispers verteilt anhaftende Restluft wenigstens weitgehend verdrängt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man den Netzvorgang zur Verdrängung der mikrodispersen Restluft wenigstens anteilsweise unter Ausschluß von Ultraschalleinwirkung vornimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß man insbesondere zur Beseitigung hartnäckiger Anschmutzungen den Zyklus von Netzen und nachfolgendem Beschallen ein- oder mehrfach wiederholt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Stufen des Netzens und Beschallens unter gleichen oder unterschiedlichen, auf den jeweiligen Verfahrenszweck optimierten Bedingungen durchgeführt werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß auch beim Netzen wäßrig-tensidische Lösungen eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß zur Förderung des Netzens und der Verdrängung mikrodispers anhaftender Restluft wenigstens in einer Netzstufe bei erhöhten Temperaturen gearbeitet wird.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe des Netzens Temperaturen im Bereich bis 90 °C, vorzugsweise im Bereich von etwa 30 bis 70 °C eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe des Netzens mit gegenüber dem Reinigungsbad - erhöhter Tensidkonzentration in der Flüssigphase gearbeitet wird.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß während der Netzstufe im netzenden Flüssigkeitsfilm eine laminare und /oder bevorzugt turbulente Strömung ausgebildet wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß mit sauren, neutralen oder alkalischen, zur Reinigung von Metalloberflächen bevorzugt mit schwach sauren bis neutralen Behandlungsbädern gearbeitet wird.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens beim Netzvorgang mit schwach sauren bis neutralen wäßrigen Bädern gearbeitet wird, die kationische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, die bei den Arbeitsbedingungen des Netzvorgangs bevorzugt gut wasserlöslich sind, wobei bevorzugt die Netzwirkung der wäßrigen Flotten durch Mitverwendung von insbesondere aus der Metallreinigung und/oder Textilwäsche bekannten Tensiden und/oder Waschkraftverstärkern und/oder durch Mitverwendung von löslichen Salzen, insbesondere entsprechenden Neutralsalzen verstärkt wird.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß mit Bädern des pH-Bereichs von etwa 3 bis 7 bei bevorzugten Tensidgehalten (Aktivsubstanz) im Bereich von etwa 0,5 g/l bis 10 g/l gearbeitet wird.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß man mit Beschallungsphasen einer Dauer von jeweils bis etwa 10 Minuten, vorzugsweise von etwa 0,2 bis 5 Minuten arbeitet und dann erforderlichenfalls erneut in Abwesenheit von Ultraschalleinwirkung netzt, bevor eine weitere Reinigungsstufe mit Ultraschalleinwirkung eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß mit Ultraschallfrequenzen bis etwa 100 kHz, vorzugsweise von 20 bis 60 kHz gearbeitet wird.

15. Anwendung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 14 zur Beseitigung von unlöslichen Rückständen, insbesondere Kohlenstoffablagerungen auf Metalloberflächen durch Ultraschallreinigung in schwach sauren bis neutralen Bädern mit Zusatz von kationischen und/oder nichtionischen Tensiden, insbesondere für eine nachfolgende Beschichtung mit Korrosionsschutzschichten im autophoretischen Verfahren.

16. Ausführungsform nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet, daß mit wäßrigen Lösungen schwacher organischer Säuren insbesondere von der Art der Zitronensäure unter Zusatz von Kationtensiden und gewünschtenfalls nichtionischen Tensiden genetzt und nachfolgend im gleichen oder gewünschtenfalls auch weitgehend tensidfreien Bad beschallt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 3539

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 056 827 (DIVORNE) * Seiten 2,3; Figuren 1-5 * ---	1	B 08 B 3/12
A	US-A-4 193 818 (YOUNG) * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 08 B B 05 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-11-1988	Prüfer VOLLERING J.P.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 : mchtschriftliche 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	