

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89202952.1**

51 Int. Cl.⁵: **C23G 1/14, C23G 1/24**

22 Anmeldetag: **21.11.89**

30 Priorität: **07.12.88 DE 3841134**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.90 Patentblatt 90/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT**
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
84 **DE GB IT**

Anmelder: **SOCIETE CONTINENTALE PARKER**
51, Rue Pierre B.P. 310
F-92111 Clichy Cédex(FR)

84 **FR**

72 Erfinder: **Wittel, Klaus, Dr.**
Bernusstrasse 25
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Möller, Siegfried**
Theodor-Storm-Strasse 9
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Hoch, Helmut**
Wolfsgangstrasse 80
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

74 Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

84 **Wässriger Reiniger für Metalloberflächen.**

57 Der erfindungsgemäße wässrige Reiniger für Metalloberflächen mit einem pH-Wert größer als 7 weist einen Gehalt an azyklischem Di- und/oder Oligoazaalkan mit 2 bis 12 Stickstoffatomen, vorzugsweise maximal 5 Stickstoffatomen, im Molekül sowie an von Seife verschiedenem Tensid mit einer Zahl von Kohlenstoffatomen größer als 12 auf. Im Oligoazaalkan ist jedes C-Atom an maximal 1 Stickstoffatom gebunden. Zweckmäßigerweise enthält der Reiniger 0,05 bis 10 g/l Di- und/oder Oligoazaalkan sowie zusätzlich Gerüstsubstanz und/oder anionenaktives bzw. nichtionogenes Tensid. Die Anwendung des Reinigers erfolgt vorzugsweise im Spritzverfahren.

EP 0 372 610 A1

Wäßriger Reiniger für Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft einen wäßrigen Reiniger für Metalloberflächen mit einem pH-Wert größer als 7 sowie dessen Anwendung im Spritzverfahren.

In der metallverarbeitenden Industrie müssen an vielen Stellen im Produktionsablauf Metalloberflächen entfettet und gereinigt werden, so z.B. nach der spanenden Bearbeitung von dem Feinmessen oder der Zwischenlagerung oder vor der Phosphatierung zur Entfernung von Korrosionsschutzölen oder Schmierstoffen. Zu diesem Zweck ist es üblich und vorteilhaft, wäßrige Lösungen einzusetzen, da die ebenfalls verbreitete Reinigung mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Chlorkohlenwasserstoffen, wegen der damit verbundenen Gesundheits- und Grundwassergefährdung problematisch ist. Derartige wäßrige Systeme sind z.B. die sogenannten Neutralreiniger oder aber alkalische Reiniger. Erstere werden vorzugsweise im Spritzen, letztere sowohl im Spritzen als im Tauchen eingesetzt.

Neutralreiniger besitzen bei der üblichen Anwendungskonzentration einen pH-Wert zwischen etwa 8 und 9,5. Sie enthalten Tenside, meist nichtionogener Art, sowie Korrosionsinhibitoren, z.B. Alkanolaminsalze kurzkettiger Fettsäuren mit weniger als 10 C-Atomen. Die Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutz der behandelten Teile vor Korrosion bei der Reinigungsbehandlung, beim Trocknen und bei der anschließenden Lagerung (DE-C-26 14 234, EP-A-99 598).

Alkalische Reiniger mit einem pH-Wert üblicherweise größer als 8 enthalten Tenside, insbesondere anionenaktiver und/oder nichtionogener Art, und sogenannte Gerüstsubstanzen, wie Alkalicarbonate, Silikate, Phosphate, Borate, Gluconate oder Natrium- oder Kalium-Hydroxid.

Der auf den zu reinigenden Teilen haftende Schmutz gelangt bei der Reinigung in den Reiniger. Da dieser aus Kosten- und Umweltschutzgründen üblicherweise längere Zeit im Einsatz ist, reichert sich in ihm der abgelöst Schmutz, meist ölige Verunreinigung, an. Mit zunehmender Schmutzaufnahme verlieren die Reiniger ihre Reinigungskraft. Als Abhilfe kann man die Konzentration an Reinigerchemikalien erhöhen, eine Maßnahme, die jedoch nur beschränkt Erfolg verspricht. In der Regel muß ein abgearbeiteter Reiniger geflutet oder ganz bzw. partiell neu angesetzt werden. Solche Maßnahmen erhöhen nicht nur die Chemikalienkosten, sondern belasten auch die betriebliche Abwasseranlage und die Vorfluter in erheblichem Maße.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen wäßrigen Reiniger für Metalloberflächen bereitzustellen, der die Nachteile der bekannten Reiniger nicht aufweist, insbesondere eine deutlich erhöhte Toleranz gegenüber öligen Verunreinigungen besitzt, und mithin deutlich länger eingesetzt werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst, indem der Reiniger der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung in der Weise formuliert wird, daß er einen Gehalt an azyklischem Di- und/oder Oligoazaalkan mit 2 bis 12 Stickstoffatomen im Molekül, wobei jedes C-Atom an maximal 1 Stickstoffatom gebunden ist, sowie an von Seife verschiedenem Tensid mit einer Kohlenstoffzahl größer als 12 aufweist.

Azaalkane sind Verbindungen, bei denen ein oder mehrere C-Atom(e) des Alkans durch ein N-Atom ersetzt ist bzw. sind. Der Aza-Name bestimmt sich nach dem ursprünglichen Alkan. Die vorgestellte Ziffer gibt an, welches der C-Atome ersetzt worden ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung gelangen Reiniger mit maximal 5 Stickstoffatomen im Molekül zum Einsatz.

Besonders vorteilhaft sind Reiniger mit einem Gehalt an

- 1.6-Diaminohexan (1.8-Diazaoktan)
- 1.4-Diaminobutan (1.6-Diazahexan)
- 3-(2-Aminoethyl)-aminopropylamin (1,4,8-Triazaoktan)
- N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin (1,5,8,12-Tetrazadodekan)
- Diethylentriamin (1,4,7-Triazaheptan)
- Triethylentetramin (1,4,7,10-Tetrazadodekan).

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung beträgt der Gehalt an Azaalkan im Reiniger 0,05 bis 10 g/l. Eine Konzentration in niedrigerem Bereich ist insbesondere bei Spritzanwendung, eine solche im höheren Bereich bei Tauchanwendung von Vorteil.

Wie andere Reiniger enthalten auch die entsprechend der Erfindung zweckmäßigerweise die üblichen Gerüstsubstanzen. Als Tenside sind die von anionischer oder nichtionogener Art bevorzugt.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Reinigers zeigt sich bei der Anwendung im Spritzen. Im Gegensatz zu der sonst üblichen höheren Einstellung der Tensidkonzentration führt der Zusatz der Di- und/oder Oligoazaalkane nämlich nicht zum verstärkten unerwünschten Schäumen.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher und beispielsweise erläutert.

Zur Versuchsdurchführung dienten Stahlbleche der Qualität RSt 1405 mit den Abmessungen 105 x 85 x 0,7 mm, die durch

- Dampfentfettung mit 1.1.1-Trichlorethan
- Abwischen mit einem Baumwollappen
- Dampfentfettung mit 1.1.1-Trichlorethan
- 1 min Beizen in 1,0%iger Zitronensäure bei Raumtemperatur im Tauchen
- 5 - 1 min Wasserspülen
- 0,5 min Nachspülen in Isopropanol
- Trockenblasen mit Druckluft
- Beölen mit einem Korrosionsschutzöl (Rustilo^(R) 845 der Fa. Castrol) vorbereitet worden waren.

10 Zur Ermittlung der Qualität des Reinigers wurde die sogenannte Mindestreinigungszeit (MRZ) bei steigenden Ölgehalten bestimmt. Die Mindestreinigungszeit ist die kürzeste Reinigungszeit, die erforderlich ist, um beim anschließenden Wasserspülen voll (größer als 95 % der Fläche) benetzte Bleche zu erhalten.

15 Beispiel 1

Zur Anwendung gelangt ein Reiniger, der

- 3,6 g/l Na₂HPO₄ und
- 0,4 g/l nichtionogenes Tensid (Antarox^(R) BL 330 der Fa. GAF)

20 enthielt und im Spritzen bei 55 °C eingesetzt wurde. Zur Simulierung der in der Praxis üblicherweise ansteigenden Verschmutzung wurde Korrosionsschutzöl in unterschiedlichen Mengen in den Reiniger einemulgiert.

Die ermittelten Mindestreinigungszeiten betragen bei

25

0	1	2	3	g/l Korrosionsschutzöl
30 s	50 s	90 s	120 s	

30

Wurden dem vorgenannten Reiniger 0,4 g/l 1,4,8-Triazaoktan zugegeben, wurden folgende Mindestreinigungszeiten erhalten bei

35

0	1	2	3	g/l Korrosionsschutzöl
20 s	25 s	45 s	60 s	

40

45 Beispiel 2

Zur Anwendung gelangt ein Reiniger mit einem Gehalt von

- 5 g/l Na₂HPO₄
- 1 g/l Na₅P₃O₁₀
- 50 - 0,4 g/l Alkylpolyethylenglykolpolypropylenglykoether (Propeta^(R) 99 der Fa. Zschimmer & Schwarz).

Die Mindestreinigungszeit bei Spritzanwendung und bei 60 °C betrug bei

bei

55

0	1	2	3	g/l Korrosionsschutzöl
30 s	30 s	50 s	größer 120 s	

EP 0 372 610 A1

Wurde dem vorgenannten Reiniger, dessen Tensidgehalt auf 0,2 g/l reduziert worden war, 0,2 g/l 1,8-Diazaoktan zugegeben, ergaben sich folgende Mindestreinigungszeiten bei

5

0	1	2	3	g/l Korrosionsschutzöl
20 s	25 s	40 s	45 s	

10

Beispiel 3

15

Zur Anwendung gelangt ein sogenannter Neutralreiniger der Zusammensetzung

- 5 g/l Diethanolamin
- 0,8 g/l 2-Ethylhexansäure
- 0,8 g/l Alkylpolyethylenglykolpolypropylynglykolether (Propetal^(R) 99 der Fa. Zschimmer & Schwarz).

20

Die Mindestreinigungszeit, die im Spritzen bei 45 ° C bestimmt wurde, betrug

bei

0	1	2	3	g/l Korrosionsschutzöl
65 s	90 s	größer 240 s	größer 240 s	

25

Wurde der vorgenannte Neutralreiniger mit 1 g/l 1,5,8,12-Tetraazadodekan versetzt, ergaben sich die nachfolgenden Mindestreinigungszeiten bei

bei

35

0	1	2	3	g/l Korrosionsschutzöl
40 s	70 s	120 s	140 s	

40

Beispiel 4

Zur Anwendung gelangte ein Reiniger der Zusammensetzung

- 20 g/l Na₂SiO₃
- 18 g/l Na₂CO₃
- 10 g/l NaOH
- 1,5 g/l Dodecylbenzolsulfonat (Lutensit^(R) ALBN der Fa. BASF).

50

Die Mindestreinigungszeiten wurden im Tauchen bei 90 ° C bestimmt und betragen

bei

55

0	2	5	g/l Korrosionsschutzöl
2,5 min	5 min	20 min	

Nach einem Zusatz von 3 g/l 1,3,7,10-Tetraazadekan zum vorgenannten Reiniger wurden folgende Mindestreinigungszeiten erhalten bei

5

0	2	5	g/l Korrosionsschutzöl
2,0 min	4 min	6 min	

10

Sämtlichen Beispielen mit Spritzreinigung ist gemeinsam, daß Reiniger ohne Zusatz von Azaalkan zu starkem Schäumen neigten, während die Reiniger mit einem Gehalt an Azaalkan selbst bei einer Spritzdauer, die erheblich über der Mindestreinigungszeit lag, keine störende Schaumbildung zeigten.

15

Ansprüche

1. Wäßriger Reiniger für Metalloberflächen mit einem pH-Wert größer als 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt an azyklischem Di- und/oder Oligoazaalkan mit 2 bis 12 Stickstoffatomen im Molekül, wobei jedes C-Atom an maximal 1 Stickstoffatom gebunden ist, sowie an von Seife verschiedenem Tensid mit einer Zahl von Kohlenstoffatomen größer als 12.

2. Wäßriger Reiniger nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Di- und/oder Oligoazaalkan mit maximal 5 Stickstoffatomen im Molekül.

3. Wäßriger Reiniger nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- 1.6-Diaminohexan (1.8-Diazaoktan)
- 1.4-Diaminobutan (1.6-Diazahexan)
- 3-(2-Aminoethyl)-aminopropylamin (1,4,8-Triazaoktan)
- N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin (1,5,8,12-Tetrazadodekan)
- Diethylentriamin (1,4,7-Triazaheptan)
- Triethylentetramin (1,4,7,10-Tetrazadekan).

4. Wäßriger Reiniger nach Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,05 bis 10 g/l Di- und/oder Oligoazaalkan.

5. Wäßriger Reiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an Gerüstsubstanz.

6. Wäßriger Reiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an anionenaktivem und/oder nichtionogenem Tensid.

7. Anwendung des wäßrigen Reinigers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 im Spritzverfahren.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 323 092 (R. GOLDMAN) * Patentansprüche 1,5,17-19; Seiten 14,15 *	1-7	C 23 G 1/14 C 23 G 1/24
X	GB-A-1 193 780 (HENKEL & CIE) * Patentansprüche 1-5; Beispiel 10, Seite 4; Seite 2, Zeilen 45-57; Seite 4, Tafel 2 *	1-7	
A	US-A-4 556 509 (Y. DEMANGEON)		
A	US-A-3 048 547 (T.J. VOSBIGIAN)		
A	US-A-3 003 970 (R.G. GALL)		
A	GB-A-1 172 134 (HENKEL & CIE GmbH)		
A	DE-A-1 621 575 (FIBREMAKERS LTD)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 23 G 1/00 C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-03-1990	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			