

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 652 283 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94117320.5**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **C11D 7/18, C11D 7/32,  
C11D 3/39**

22 Anmeldetag: **03.11.94**

30 Priorität: **08.11.93 DE 4338021**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.05.95 Patentblatt 95/19**

**D-65926 Frankfurt (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT NL**

72 Erfinder: **Rath, Heinz Jörg, Dr.  
Fuggerstrasse 40**

**D-63857 Waldaschaff (DE)**

Erfinder: **Stamprech, Peter, DI**

**Kantstrasse 46**

**D-84508 Burgkirchen (DE)**

Erfinder: **Schuster, Michael, Prof. Dr.**

**Bergmannstrasse 12**

**D-80339 München (DE)**

Erfinder: **Ringmann, Stefan, Dipl.-Chem.**

**Eschenweg 4**

**D-85774 Unterföhring (DE)**

54 **Reinigung von Kunststoffen.**

57 Kunststoffe werden vorteilhaft dadurch gereinigt, daß man sie mit einer alkalischen wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die eine anorganische Peroxidverbindung und einen Komplexbildner ohne saure Gruppen in freier oder Salzform enthält. Der Kunststoff kann hierbei als Formkörper oder in feinverteilter Form eingesetzt werden.

**EP 0 652 283 A1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Mittel zur Reinigung von Kunststoffen in unverarbeiteter und verarbeiteter Form, insbesondere von Kunststoffen, die mit chemisch hochreinen Flüssigkeiten in Kontakt kommen. Bei der Herstellung, Verwendung und insbesondere bei der Lagerung können Verunreinigungen aus den Behälteroberflächen in die Flüssigkeiten gelangen, so daß diese, vor allem nach längerem Kontakt  
 5 und insbesondere bei höheren Temperaturen, merklich verunreinigt werden, auch wenn in den Behälterwandungen nur mit speziellen Methoden wie Neutronenaktivierung Verunreinigungen nachweisbar sind.

Hochreine Flüssigkeiten für analytische, diagnostische und therapeutische Zwecke sowie in der Halbleiterfertigung werden zunehmend in Kunststoffbehältern verarbeitet und gelagert und in Kunststoffleitungen gefördert, wobei in der Regel ein Teil der wertvollen hochreinen Flüssigkeit zum Ausspülen der Leitung  
 10 oder des Behälters verwendet wird und anschließend erneut gereinigt oder verworfen werden muß. Diese Methode ist deshalb sehr unbefriedigend.

Es wurde gefunden, daß in extrudierten Kunststoffbehältern gelagerte hochreine Flüssigkeiten Schwermetallspuren enthalten, die vorher nicht in der Flüssigkeit nachweisbar waren und in der Kunststoffoberfläche nur in geringen Spuren nachweisbar sind. Eine vorsorgliche Reinigung der Kunststoffoberflächen mit  
 15 einem Alkanolamin, wie es in "Metalloberfläche" 38 (1984) 4, Seiten 163 bis 168, insbesondere Seite 164, beschrieben ist, brachte keine Verbesserung.

Aus der US-A 3 908 680 ist ein Verfahren zur Reinigung von Kunststoff-Kontaktlinsen durch Behandlung mit einer basischen wäßrigen Lösung einer aktiven Sauerstoff abgebenden Perverbindung bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Kontaktlinsen zusätzlich noch mit einer sauren wäßrigen Lösung  
 20 einer aktiven Sauerstoff abgebenden Perverbindung behandelt und nach der Entfernung aus der zweiten wäßrigen Lösung mit einem nichtionischen Detergenz behandelt und dann mit Wasser spült. Vorzugsweise können hier bei der ersten und/oder zweiten Lösung zusätzlich Chelatisierungsmittel zugesetzt werden, nämlich vorzugsweise Aminocarbonsäureverbindungen, wobei die sauren Gruppen auch in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden können. Weitere genannte Chelatisierungsmittel sind Citronensäure beziehungsweise Citrate und Polyphosphate. Aber auch mit diesem bekannten Verfahren war das der  
 25 Erfindung zugrundeliegende Problem nicht befriedigend zu lösen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß schon ein einstufiges Verfahren zum Reinigen von Kunststoffen gute Ergebnisse liefert, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Kunststoff mit einer alkalischen wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die eine anorganische Peroxidverbindung und einen  
 30 Komplexbildner ohne saure Gruppen in freier oder Salzform und, soweit erforderlich, eine Base enthält.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine wäßrige, alkalische Reinigungslösung, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an

- a) einem anorganischen Peroxid,
- b) einem Komplexbildner ohne saure Gruppen in freier oder Salzform und, falls erforderlich,
- 35 c) einer Base.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Komplexbildner ein Alkanolamin, obwohl dieses - wie vorstehend erwähnt - für sich genommen keine befriedigende Wirkung erbringt. Es wurde nämlich weiterhin gefunden, daß das Extrusionswerkzeug eine mögliche Quelle für die eingeschleppten Verunreinigungen darstellt. Es bedarf deshalb der Anwesenheit eines Oxidationsmittels, um die Schwermetallspuren, insbesondere Eisen, erst in ionische Form zu bringen, damit der Komplexbildner seine Wirkung  
 40 entfalten kann. Eisen wird hier und im folgenden als "Leitverunreinigung" behandelt, da es gegenüber anderen Schwermetallen mit Abstand in den höchsten Konzentrationen vorliegt und auch schwierig zu entfernen ist. Versuche haben gezeigt, daß eine Entfernung des Eisens in der Regel auch die anderen Schwermetallverunreinigungen beseitigt.

Für die Komplexierung des Eisens erscheinen im Falle der bevorzugten Komplexbildner, der Alkanolamine, die Hydroxygruppen maßgeblicher als das Stickstoffatom (das für andere Schwermetalle wie Chrom wichtiger erscheint). Für eine gute Komplexbildung sind zwei über "Spacer"-Gruppierungen gebundene Hydroxygruppen am selben Stickstoffatom erforderlich. Der "Spacer" kann eine Alkylengruppe mit bis zu 6 C-Atomen sein, die durch Sauerstoffatome und Stickstofffunktionen unterbrochen sein kann, worunter  
 50 beispielsweise Verbindungen vom Typ der Ethylendiamin-tetra-(hydroxyalkyl)-Verbindungen verstanden werden sollen.

Bevorzugt sind leicht zugängliche Alkanolamine wie die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und Propylenoxid an Ammoniak, primäre Alkylamine mit 1 bis 4 C-Atomen sowie Ethylendiamin. Insbesondere für höhere Ansprüche an die Reinigungswirkung sind solche Verbindungen bevorzugt, die sich leicht, beispielsweise durch Sublimation oder Destillation, hochrein gewinnen lassen.  
 55

Die Alkanolamine zeigen den weiteren Vorteil, daß sie nicht nur an den organischen Substraten nicht anhaften, sondern auch daran haftende anorganische und organische Verunreinigungen ablösen. Darüber hinaus verhindern sie durch ihr "Schmutztragevermögen" eine Rekontamination der bereits gesäuberten

Flächen. Das bevorzugte Alkanolamin ist Triethanolamin. Es stellt ein mildes Alkali dar (eine 0,1 n wäßrige Lösung zeigt einen pH-Wert von 10,5) und bewirkt keinerlei Hautreizung.

Als anorganische Peroxidverbindungen können Alkaliperoxide eingesetzt werden, wobei - wie bei den Alkanolaminen - der Zusatz einer Base nicht erforderlich ist. Vorteilhaft setzt man jedoch Wasserstoffperoxid ein. Die Menge an Wasserstoffperoxid wird am einfachsten durch Vorversuche unter den Anwendungsbedingungen ermittelt, da diese Verbindung bekanntlich temperaturempfindlich ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die bevorzugt als Komplexbildner eingesetzten Alkanolamine eine stabilisierende Wirkung ausüben.

Bei Temperaturen bis zu etwa 80 °C sind Konzentrationen von mindestens etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die fertige Reinigungslösung, zweckmäßig. Geringere Konzentrationen erfordern häufig eine lange Einwirkdauer, höhere Konzentrationen sind im allgemeinen nur bei stärkeren Verunreinigungen des Substrats erforderlich.

Die alkalische Reinigungslösung hat vorteilhaft einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10.

Da Alkanolamine alkalisch reagieren, ist bei ihrem Einsatz der Zusatz einer weiteren Base nicht immer erforderlich. Zweckmäßig ist jedoch oft ein Zusatz von wäßriger Ammoniaklösung, wobei die Menge des teureren Alkanolamins verringert werden kann. Die im Einzelfalle günstigste Kombination kann durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß der Kunststoff in feinverteilter Form eingesetzt wird, so daß die Verunreinigungen durch die erfindungsgemäße Reinigungslösung extrahiert werden.

Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren kann über einen weiten Temperaturbereich Anwendung finden. Bei der Reinigung von Formkörpern wird man sich nach der Temperaturempfindlichkeit dieses Formkörpers richten und beispielsweise in einem Bereich von Raumtemperatur bis etwa 120 °C, vorzugsweise etwa 50 °C, arbeiten. Wird ein feinverteilter Kunststoff extrahiert, so wählt man vorteilhaft eine höhere Temperatur, zweckmäßig etwa 80 bis 120 °C. Im allgemeinen sind dabei bei höheren Temperaturen kürzere Behandlungszeiten ausreichend. Hierbei ist aber auf den verstärkten Zerfall der Peroxidverbindung Rücksicht zu nehmen, diese also gegebenenfalls nachzudosieren oder schon von Anfang an in ausreichender Konzentration einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren ist generell auf alle Kunststoffe anwendbar. Es wirkt auch vorzüglich bei hydrophoben Kunststoffen, die im Verpackungsbereich Anwendung finden, wie Polyethylene, Polypropylene, Polyvinylchloride und Polyester. Mit Vorteil ist es aber auch anwendbar für die sogenannten Hochleistungskunststoffe wie Polyacetale, Polyphenylensulfide, Polyetherketone und vor allem Fluorpolymere.

Wie eingangs erwähnt, ist - im Gegensatz zu dem aus der DE-C 24 43 147 bekannten Verfahren - eine einstufige Behandlung im allgemeinen ausreichend. Eine Vorbehandlung oder gegebenenfalls auch Nachbehandlung mit sauren Lösungen soll damit jedoch nicht ausgeschlossen sein. So kommt beispielsweise eine Flußsäure-Nachbehandlung in Betracht, wobei der HF-Lösung Peroxide und gegebenenfalls Hilfsmittel wie Tenside zugesetzt werden können. Bewährt hat sich eine Mischung der Zusammensetzung (in Gew.-%):

89,5 % Wasser  
10,0 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%ig  
0,5 % HF, 50%ig

Durch eine solche Nachbehandlung können nötigenfalls restliche Eisenverunreinigungen herausgelöst werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können der alkalischen Lösung auch weitere Zusätze zugefügt werden, wie weitere Komplexbildner, Tenside, Puffer oder dergleichen. Als Tenside kommen vor allem nichtionische Tenside in Betracht wie Anlagerungsprodukte des Ethylen- und/oder Propylenoxids an langkettige Alkohole, Alkylphenole und dergleichen. Zweckmäßig sind Mengen bis zu 400 ppm, vorzugsweise 100 bis 300 ppm, vor allem etwa 200 ppm, bezogen auf die fertige Reinigungslösung. Hierdurch wird die Benetzung der Oberflächen beschleunigt, ohne daß es zu einem störenden Schäumen kommt.

Erfindungsgemäß kommt auch eine mehrfache Behandlung der Substrate in Betracht, wenn eine nennenswerte Migration von Verunreinigungen aus der Tiefe des Kunststoffes feststellbar ist, beispielsweise nach Erhitzen des Substrats.

Auch ein Zusatz von organischen Lösemitteln ist möglich, wenn auch im allgemeinen nicht vorteilhaft, da die Rückgewinnung aufwendig ist.

Besonders bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen näher erläutert.

In den Beispielen wurden hochreine Chemikalien eingesetzt um sicherzustellen, daß nicht durch diese Schwermetalle eingeschleppt werden, die die gemessenen Ergebnisse verfälschen. Diese Beispiele haben also Modellcharakter, da in der Praxis wegen des genannten Schmutztragevermögens der bevorzugt eingesetzten Alkanolamine technische Qualitäten der eingesetzten Chemikalien verwendet werden können.

5 Die Durchführung aller Versuche erfolgt unter Berücksichtigung der üblichen Regeln spurenanalytischen Arbeitens. So wurde bidestilliertes Wasser und im Hochvakuum destilliertes Triethanolamin eingesetzt; Wasserstoffperoxid und Ammoniaklösung waren handelsübliche "VLSI"-Qualitäten (Firma Merck, Darmstadt). Die Eisenbestimmung erfolgte durch Atomabsorptionsspektrometrie (Atomabsorptionsspektrometer der Firma Varian Spectraa 400 sowie Graphitofen- und Probengebereinheit GTA 96) bei 248,3 nm, Spaltbreite 0,2 nm, Untergrundkorrektur: Deuteriumlampe, Injektionsvolumen 20 µl, Nachweisgrenze 0,3 ng/ml, linearer Kalibrierungsbereich 0 bis 13 ng/ml.

10 Als Substrat diente ein Copolymer aus 96 Gew.-% Tetrafluorethylen und 4 Gew.-% Perfluor-n-propylvinylether mit einem MFI 2 g/10 Minuten, bestimmt nach ASTM D 1238-57 T (bei 372 °C und 5 kg Last) mit einem Eisengehalt von 500 bis 550 ng/g Copolymer. Wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt, liegt dieser Eisengehalt zum größten Teil im Inneren des Kunststoffes vor, da eine wiederholte Behandlung - ohne zwischenzeitliche Erhitzung des Kunststoffes - nur noch relativ geringe extrahierte Eisenmengen ergab.

Beispiele 1 bis 7

20 50 g Kunststoffgranulat mit einer mittleren Teilchengröße von 16,9 mm<sup>3</sup> werden mit 25 ml Reinigungslösung der in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung 30 beziehungsweise 60 Minuten stehengelassen. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle 1.

25 In der Tabelle 1 sind Vergleichsbeispiele V1 bis V3 enthalten, in denen eine der erfindungsgemäßen Komponenten der Reinigungslösung fehlt.

Die Zusammensetzung der Reinigungslösung ist wie folgt definiert: "Teile" sind Gewichtsteile, wobei das Wasserstoffperoxid als 30%ige und das Ammoniak als 25%ige wäßrige Lösung eingesetzt sind. Die Konzentration an Triethanolamin (TEA) ist in ppm angegeben. Das Extraktionsergebnis ist in ng Eisen/g Kunststoff angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Teile			TEA [ppm]	Fe [ng/g]	
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>		30 min	60 min
V1	4	-	1	500	0,56	0,69
V2	4	-	1	1000	0,49	0,62
V3	3	1	1	---	0,82	1,07
1	3	1	1	500	1,04	1,29
2	3	1	1	1000	1,10	1,41
3	3	1	0,5	1000	1,02	1,39
4	4	1	1	1000	0,91	1,32
5	4	1	1	10000	1,58	2,01
6	5	1	1	1000	0,82	1,21
7	6	1	1	1000	0,92	0,96

Die Vergleichsbeispiele V1 und V2 zeigen, daß eine ammoniakalische TEA-Lösung nur eine relativ geringe Extraktionswirkung zeigt. Das Vergleichsbeispiel V3 zeigt, daß eine ammoniakalische Wasserstoffperoxidlösung deutlich schlechtere Extraktionsergebnisse als die erfindungsgemäßen Reinigungslösungen erbringt.

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen, daß - erwartungsgemäß - die Reinigungswirkung konzentrationsabhängig ist. Dies gilt vor allem für das TEA, wobei aber mit der vorhandenen Meßeinrichtung bei noch höheren Konzentrationen keine zuverlässig reproduzierbaren Angaben möglich sind. Höhere Konzentrationen an TEA sind aber nicht nur hinsichtlich der Reinigungswirkung, sondern auch bezüglich der Stabilisierung des Wasserstoffperoxids vorteilhaft.

## EP 0 652 283 A1

### Beispiel 8

Man verfährt gemäß Beispiel 3, extrahiert aber 75 Minuten lang, wobei eine Endkonzentration an extrahiertem Eisen von 1,5 ng/g Kunststoff erzielt wird. Durch eine erneute Anwendung einer frischen Lösung werden nach 60 Minuten 0,47 ng/g extrahiert.

### Beispiel 9

Beispiel 4 wird wiederholt, die Probe während der Extraktion jedoch mit circa 100 Hz geschüttelt. Nach 30 Minuten sind 3,59 ng Fe/g Kunststoff extrahiert.

### Beispiele 10 bis 12

Aus dem Copolymer geformte Fläschchen mit 50 ml Fassungsvermögen werden mit der in Beispiel 4 eingesetzten Reinigungslösung befüllt und bei unterschiedlichen Temperaturen 30 beziehungsweise 60 Minuten gelagert. Die Tabelle 2 zeigt die Extraktionsergebnisse.

Tabelle 2

Beispiel	Temperatur [°C]	Fe [ng/g]	
		30 min	60 min
10	Raumtemperatur	0,73	1,47
11	50	1,30	1,81
12	80	1,83	2,35

### Beispiel 13

Beispiel 11 wird wiederholt, das Fläschchen jedoch zu 3/4 seiner Höhe in ein Ultraschallbad getaucht. Nach 30 Minuten sind 1,58 und nach 60 Minuten 2,31 ng Fe/g Kunststoff extrahiert.

### Beispiele 14 bis 16

Beispiel 3 wird wiederholt, jedoch steigende Mengen an einem nichtionischen Tensid (Handelsprodukt ®TRITON X 100) zugesetzt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 3.

Tabelle 3

Beispiel	Tensid [ppm]	Fe [ng/g]	
		30 min	60 min
3	0	1,02	1,39
14	100	1,51	1,59
15	200	1,40	1,67
16	400	1,83	2,42

Mit steigendem Tensidzusatz tritt eine steigende Schaumbildung auf. Außerdem wird im Beispiel 16 eine schnellere Zersetzung des Wasserstoffperoxids beobachtet.

### Beispiele 17 bis 20

Die in den Beispielen 10 bis 12 eingesetzten Fläschchen werden bei Raumtemperatur mit 25 ml der in Tabelle 4 angegebenen Reinigungslösung befüllt und 30 beziehungsweise 60 Minuten gelagert. In der Tabelle 4 ist der extrahierte Chromanteil [ng(Cr)], bezogen auf die eingesetzte Kunststoffmenge [g], angegeben. V4 ist ein Vergleichsbeispiel mit Wasser.

Tabelle 4

Beispiel	Teile			TEA [ppm]	Cr [ng/g]	
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>		30 min	60 min
17	3	1	1	1000	0,70	0,95
18	3	1	0,25	1000	0,40	0,59
19	4	1	1	1000	0,54	0,72
20	5	1	1	1000	0,45	0,65
V4	1	-	-	---	0,031	---

Für Tabelle 4 gelten die gleichen Definitionen wie für Tabelle 1.

#### 15 Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kunststoff mit einer alkalischen wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die eine anorganische Peroxidverbindung und einen Komplexbildner ohne saure Gruppen in freier oder Salzform und, falls erforderlich, eine Base enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff als Formkörper eingesetzt wird, der oberflächlich gereinigt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff in feinverteilter Form eingesetzt wird und die Verunreinigungen extrahiert werden.
4. Wäßrige, alkalische Reinigungslösung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
  - a) einem anorganischen Peroxid,
  - b) einem Komplexbildner ohne saure Gruppen in freier oder Salzform und, falls erforderlich,
  - c) einer Base.
5. Lösung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner ein Alkanolamin ist.
6. Lösung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Triethanolamin ist.
7. Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Peroxid Wasserstoffperoxid ist.
8. Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein Tensid enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94117320.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
X	DE - A - 3 022 767 (UNILEVER) * Ansprüche *	4-8	C 11 D 7/18 C 11 D 7/32 C 11 D 3/39
D, A	US - A - 3 908 680 (KREZANOSKI) * Zusammenfassung *	1	
A	DE - A - 4 117 972 (JOHN HILDEGARD) * Anspruch 1 *	1, 2, 4, 7, 8	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 6)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-12-1994	Prüfer SEIRAFI
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>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</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			