



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 284 309 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.02.2003 Patentblatt 2003/08

(51) Int Cl.7: **C23C 22/62, C23C 22/60,
C23G 1/19, C21D 7/08**

(21) Anmeldenummer: **02014024.0**

(22) Anmeldetag: **01.07.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder: **Zwez, Peter M., Chem.-Ing.
51647 Berghausen (DE)**

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG
Patentanwälte
Beselerstrasse 4
22607 Hamburg (DE)**

(30) Priorität: **20.07.2001 DE 10135491**

(71) Anmelder: **ZWEZ CHEMIE GMBH
51789 Lindlar (DE)**

(54) **Komponenten und Verfahren zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades**

(57) Komponenten zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades:

a) Feste Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Starterkomponente), die, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen, 80 bis 99,5 Gew.-% Natriumhydroxid und 0,5 bis 20 Gew.-% Oxidationsmittel enthält sowie

b) Flüssige wässrige Mischung von Natriumhydro-

xid und Oxidationsmittel (Regenerationskomponente), die, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen, 1 bis 80 Gew.-% Natriumhydroxid und 99 bis 20 Gew.-% Oxidationsmittel enthält.

Die Komponenten finden Anwendung in Verfahren zur Herstellung oder Regeneration eines Brünierbades.

EP 1 284 309 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine feste Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Starterkomponente) und eine flüssige wässrige Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Regenerationskomponente) zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades sowie entsprechende Verfahren und eine entsprechende Verwendung der Komponenten.

[0002] Zur Brünierung werden Eisen- oder Stahlgegenstände in eine siedende wässrige Brüniersalzlösung (Brünierbad) gegeben, dort für eine gewisse Zeit gehalten (üblicherweise zwischen 5 und 30 Minuten), dann aus dem Brünierbad entnommen und mit Wasser in einem Spülbad oder in mehreren Spülbädern, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, gewaschen. Die Brünierung ergibt Oberflächen mit schwarzer Färbung und erhöhtem Korrosionsschutzvermögen.

[0003] Als Brünierbäder werden heiße, stark alkalische wässrige Lösungen verwendet, die vornehmlich Natronlauge und - als Oxidationsmittel - Natriumnitrit enthalten. Ferner können Brünierbäder Schichtbildung verbessernde Zusätze (z.B. Schwefelverbindungen, Nitrate, Phosphate, Fluoride, Sulfate und Chloride), Tenside sowie Schaumbildung verhindernde Zusätze enthalten. Die Anwendungskonzentrationen der Brünierbäder werden über den Siedepunkt definiert. Dieser liegt zwischen 100 °C und 150 °C.

[0004] Ein typisches zur Herstellung eines Brünierbades verwendetes Salzgemisch (Brüniersalz) enthält 75 Gew.-% NaOH, 20 Gew.-% NaNO_2 und Hilfsstoffe. Üblicherweise wird zur Herstellung eines Brünierbades ein Gewichtsteil Wasser vorgelegt, und dann ein Gewichtsteil Brüniersalz zugegeben. Der Siedepunkt eines so erhaltenen Brünierbades liegt bei etwa 138 °C.

[0005] Aus dem siedenden Brünierbad dampft Wasser ab, weshalb sich die Konzentration des Brüniersalzes in dem Brünierbad erhöht. Infolgedessen hört entweder das Bad auf zu sieden oder es steigt die Temperatur des Brünierbades bei Beibehaltung des Siedens. Beide Effekte können das Brünierergebnis beeinflussen und sind deshalb für einen gleichmäßigen Betrieb eines Brünierbades unerwünscht. Es wird deshalb in der Praxis in regelmäßigen Abständen Wasser zugegeben, um die Verdampfungsverluste auszugleichen und die Konzentration und damit den Siedepunkt des Brünierbades in einem vorgegebenen Bereich zu halten.

[0006] Die DE-A1-30 11 150 beschreibt die Zugabe von Wasser bei Siedepunktserhöhung infolge Verdampfung von Wasser aus dem Brünierbad und die Erhöhung der Heizleistung, wenn die Badtemperatur - beispielsweise wegen der Zugabe von Wasser - absinkt. Die DE-A1-20 52 603 offenbart einen automatisch arbeitenden Temperatur- und Konzentrationsregler zur Regelung der Badtemperatur und Einhaltung des Siedepunktes eines Brünierbades während des Brüniervorganges.

[0007] Darüber hinaus führt die Brünierung (Schichtbildung) zum Verbrauch von Brüniersalz. Weiterhin erfolgt durch die brünierten Gegenstände ein Austrag von Brünierbadlösung in das nachgeschaltete Spülbad (die nachgeschalteten Spülbäder), weshalb nach einiger Zeit der Brünierbadpegel - bei konstanter Siedetemperatur des Brünierbades - absinkt. Auch wenn Brünierbadschlamm entfernt wird, wird zwangsläufig immer ein Teil des Brünierbades mit entfernt. Beim Betrieb eines Brünierbades wird deshalb in regelmäßigen Abständen manuell Brüniersalz zugegeben.

[0008] Bei einer anderen, sogenannten "abwasserlosen" Betriebsweise wird Spülbadlösung aus dem ersten Spülbad dem Brünierbad zugeführt, und das erste Spülbad wird aus dem zweiten Spülbad aufgefüllt usw., wobei das Auffüllen des letzten Spülbades mit Wasser erfolgt. Diese Vorgehensweise ist u.a. in der DE-A1-40 04 914 beschrieben. Die Brünierung verbraucht aber auch bei dieser Betriebsweise Brüniersalz, weshalb dieses wiederum regelmäßig zugeführt werden muss.

[0009] Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Brünierbädern sind u.a. mit den folgenden Nachteilen verbunden:

1. Die Handhabung von handelsüblichem Brüniersalz ist schwierig.

a) Das nicht zu vermeidende Auftreten von Stäuben von giftigen oder gesundheitsgefährdenden Oxidationsmitteln wie Natriumnitrit und extrem ätzenden Natriumhydroxid ist für den Anwender mit einer Gesundheitsgefährdung verbunden.

b) Weil in Brüniersalz Natriumhydroxid in Form von Schuppen oder Perlen, Oxidationsmittel wie Natriumnitrit in Form von Kristallen und viele Hilfsstoffe (z.B. Phosphate) in Form feiner Pulver enthalten sind, neigen Brüniersalze zur Entmischung, insbesondere beim Transport in den üblicherweise verwendeten Kunststoffsäcken. Bei Verwendung einer Teilmenge einer Charge von Brüniersalz können deshalb Mischungsfehler auftreten.

c) Die Verwendung von Teilchargen von bereits geöffneten Kunststoffsäcken mit Brüniersalz ist wegen der Hygroskopie mit einem "Zusammenbacken" des Brüniersalzes verbunden. Zusammengebackenes Brüniersalz muss dann vom Anwender mechanisch zerkleinert werden, was wiederum mit einer Gesundheitsgefähr-

dung verbunden ist.

d) Die leeren Kunststoffsäcke müssen wegen der Anhaftungen von hygroskopischem NaOH und giftigem NaNO_2 teuer entsorgt werden.

5

2. Die Herstellung eines Brünierbades ist aufwendig.

a) Bei Raumtemperatur ist die Auflösungsgeschwindigkeit von Brüniersalz in Wasser sehr gering.

10

b) Die Auflösung von Brüniersalz in Wasser ist exotherm. Deshalb besteht beim Versuch, bei höherer Temperatur (beispielweise $> 80^\circ\text{C}$) aufzulösen, die Gefahr von Siedeverzügen (Verspritzen von stark alkalischer und giftiger Brünierbadlösung). Dies bedeutet wiederum eine Gesundheitsgefährdung.

15

Insbesondere aber bei der Regeneration, d.h. beim Nachdosieren von Brüniersalz während des Betriebs eines Brünierbades, um ausgetragenes und verbrauchtes Brüniersalz zu ersetzen, zeigen sich die Nachteile der herkömmlichen Vorgehensweise.

20

3. Die Zugabe von festem Brüniersalz in das siedende Brünierbad kann zum Siedeverzug und Verspritzen des Bades führen. Es sind sogar Todesfälle bekannt geworden. Die Zugabe von festem Brüniersalz muß deshalb immer in kleinen Mengen erfolgen, was zeitaufwendig ist.

25

4. Bei der Zugabe von festem Brüniersalz in das siedende Brünierbad geht immer ein gewisser Anteil Brüniersalz ungelöst in den Brünierbadschlamm und ist somit nicht nur unwirksam und verschwendet, sondern erhöht auch die Menge des teuer zu entsorgenden Brünierbadschlammes.

30

5. Die Zuführung von Brüniersalz in Form einer fertigen Brüniersalzlösung ist kompliziert, weil Brüniersalzlösung bei einer Lagerung bei Raumtemperatur zur Auskristallisation neigt und deshalb eigentlich nicht gelagert werden kann. Brüniersalzlösung muss deshalb immer neu hergestellt werden, auch wenn nur eine relativ geringe Menge zur Regeneration benötigt wird.

[0010] Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, die genannten Nachteile zu überwinden und die Herstellung und Regeneration eines Brünierbades zu vereinfachen, insbesondere die Herstellung und die Regeneration eines Brünierbades auf eine weniger gesundheitsgefährdende Weise zu ermöglichen.

35

[0011] Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß zum Einen eine feste Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Starterkomponente) und zum Anderen eine flüssige wässrige Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Regenerationskomponente) zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades vorgeschlagen.

[0012] Es wurde überraschend gefunden, dass eine Herstellung und eine Regeneration eines Brünierbades unter Verwendung einer solchen Starterkomponente und/oder einer solchen Regenerationskomponente mit zahlreichen Vorteilen verbunden ist.

40

[0013] Erfindungsgemäß wird zum Einen eine feste Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades vorgeschlagen (Starterkomponente), die, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen,

45

▶ 80 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 88 bis 99 Gew.-%, bevorzugter 92 bis 99 Gew.-%, und insbesondere 96 bis 98 Gew.-% Natriumhydroxid und

▶ 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 8 Gew.-%, und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% Oxidationsmittel enthält.

50

[0014] Eine besonders bevorzugte Starterkomponente enthält, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen, 97 bis 98 Gew.-% Natriumhydroxid und 2 bis 3 Gew.-% Oxidationsmittel.

[0015] Zum Anderen wird eine flüssige wässrige Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel vorgeschlagen (Regenerationskomponente), die, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen,

55

▶ 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugter 40 bis 70 Gew.-% und insbesondere 55 bis 65 Gew.-% Natriumhydroxid und

▶ 99 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 25 Gew.-%, bevorzugter 60 bis 30 Gew.-% und insbesondere 45 bis 35

Gew.-% Oxidationsmittel enthält.

[0016] Eine besonders bevorzugte Regenerationskomponente enthält, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen, 55 bis 65 Gew.-% Natriumhydroxid und 45 bis 35 Gew.-% Oxidationsmittel.

[0017] Das erfindungsgemäße Oxidationsmittel ist ausgewählt aus Alkalinitrit, Alkalinitrat, Alkalichlorat, Alkaliperchlorat und Mischungen derselben, wobei die Kalium- und Natriumsalze bevorzugt sind, bevorzugter Natriumsalze, insbesondere Natriumnitrit und Natriumnitrat. Bevorzugt ist eine Starterkomponente, in der das Oxidationsmittel, bezogen auf die Gesamtmasse Oxidationsmittel, weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, bevorzugter weniger als 15 Gew.-% Natriumnitrit enthält, wobei eine Starterkomponente besonders bevorzugt ist, die kein Natriumnitrit enthält.

[0018] Die erfindungsgemäße Starterkomponente und die erfindungsgemäße Regenerationskomponente enthalten, unabhängig voneinander, einen oder mehrere Hilfsstoffe ausgewählt aus Sulfaten, Chloriden, Phosphaten, Dichromaten, Permanganaten, Peroxiden und organischen Nitroverbindungen wie Trinitrophenol oder Trinitrotoluol. Weiterhin gehören zu den Hilfsstoffen Mittel als Sprühschutz und zur Hemmung der Schaumbildung. Diese sind beispielsweise Fette, Öle, Fettalkohole, ionische und nichtionische Tenside wie Polyethylenglykolether und Polypropylenglykolether, bevorzugt endgruppenverschlossene Alkylpolyethylenglykolether und anionische aliphatische und aromatische Sulfate und Sulfonate. Eine Verbesserung der Überzüge kann gegebenenfalls auch durch Zusätze von Cyaniden, Übergangsschwermetalloxiden, Harnstoff bzw. Harnstoffverbindungen oder Gerbsäure bzw. Gerbsäureverbindungen erreicht werden.

[0019] Dabei enthält die Starterkomponente bevorzugt, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 30 Gew.-% an Hilfsstoff(en), bevorzugter ist keiner der Hilfsstoffe mit mehr als 15 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% vorhanden.

[0020] Die Regenerationskomponente enthält bevorzugt ebenfalls einen oder mehrere der für die Starterkomponente genannten Hilfsstoffe. Die Regenerationskomponente enthält dann bevorzugt, bezogen auf ihr Gesamtgewicht abzüglich Wasser, weniger als 30 Gew.-% an Hilfsstoff(en), wobei bevorzugter dabei keiner der Hilfsstoffe mit mehr als 15 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% vorhanden ist.

[0021] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Konzentration von NaOH in der Regenerationskomponente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, unter 40 Gew.-%, bevorzugter unter 36 Gew.-%, insbesondere unter 30 Gew.-% oder sogar unter 25 Gew.-%.

[0022] Weiterhin liegt die erfindungsgemäße Regenerationskomponente bevorzugt als nicht zur Bildung von Bodensatz neigende Lösung, insbesondere sogar als klare Lösung oder Emulsion/Dispersion vor. Gegebenenfalls wird die Regenerationskomponente nach ihrer Herstellung von geringen Mengen ungelöst gebliebener Stoffe durch Filtrieren befreit (z.B. von Verunreinigungen, die aus NaOH technischer Reinheit stammen).

[0023] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Regenerationskomponente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, mehr als 40 Gew.-%, bevorzugter mehr als 50 Gew.-%, insbesondere 55 bis 80 Gew.-% Wasser. Eine Regenerationskomponente, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 60 bis 70 Gew.-% Wasser enthält, z.B. 65 Gew.-%, ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen Starterkomponente und Regenerationskomponente als Zweikomponenten-System vor. Es ergibt sich für den Fachmann, dass dies nicht bedeutet, dass dabei Starter- und Regenerationskomponente immer zusammen vorliegen müssen, sie können auch voneinander getrennt vorliegen. Beispielsweise müssen eine Starterkomponente (z.B. in einem Kunststoff sack) und einer Regenerationskomponente (z.B. in einem Kunststoff container) nicht zwangsläufig vor der Anwendung zusammen verpackt, geliefert oder gehandelt vorliegen.

[0025] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung und Regeneration des Brünierbades, insbesondere zur Regeneration nach einem Entschlammungsvorgang oder zur Aufrechterhaltung des Verhältnisses von Oxidationsmittel zu Natriumhydroxid oder zur Badpegeleinhaltung beim Betrieb eines Brünierbades.

[0026] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt das Mischen einer Starterkomponente mit Wasser und/oder einer Lösung, insbesondere einem gebrauchten Brünierbad ein. Beispielsweise kann ein Brünierbad durch Mischen von Starterkomponente mit Wasser und/oder einem bei einem Entschlammungsvorgang von Brünierbadschlamm abgetrennten gebrauchten Brünierbad und/oder der Waschlösung eines Brünierbadschlammes zu einem neuen Brünierbad gemischt werden. Hierbei zeigt sich, dass die Begriffe "Herstellung" und "Regeneration" nicht klar voneinander getrennt werden können, weil eine vollständig Entsorgung eines gesamten Brünierbades in der Praxis mit hohen Kosten verbunden ist und deshalb immer versucht wird, bei der Neuherstellung eines Brünierbades Teile eines gebrauchten Brünierbades wiederzuverwenden, von dem zu entsorgenden Brünierbadschlamm des gebrauchten Brünierbades abgesehen.

[0027] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Regenerationskomponente mit einer Lösung, insbesondere einer Brünierbadlösung und/oder einer Spülbadlösung gemischt. Das dieser Ausführungsform entsprechende erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Aufrechterhaltung des Verhältnisses von Oxidationsmittel (insbesondere Natriumnitrit) zu Natriumhydroxid in dem Brünierbad geeignet. Es hat sich nämlich

gezeigt, dass mit der beim Betrieb eines Brünierbades über längere Zeit zu beobachtenden Abnahme der Brünierwirkung, wenn mit herkömmlichem Brüniersalz regeneriert wird, eine Abnahme des Verhältnisses Oxidationsmittel zu Natriumhydroxid (insbesondere NaNO_2 zu NaOH), einhergeht. Wenn aber erfindungsgemäß mit einer vergleichsweise oxidationsmittelreichen (bezogen auf das Verhältnis Oxidationsmittel zu Natriumhydroxid im Brünierbad) Regenerationskomponente regeneriert wird, beobachtet man keine Abnahme der Brünierwirkung beim längeren Betrieb des Brünierbades mehr.

[0028] Besonders bevorzugt ist die Regeneration eines laufenden Brünierbades unter Verwendung der - im Vergleich zu einem Brünierbad geringer konzentrierten - Regenerationskomponente mit einem Wasseranteil von 60 bis 70 Gew.-%, z.B. etwa 65 Gew.%. Dies ist deshalb vorteilhaft, weil dann nur eine einzige flüssige Mischung notwendig ist, um (i) die verdampfte Menge Wasser zu ersetzen, (ii) den Brünierbadpegel zu erhöhen, (iii) die ausgetragene und verbrauchte Menge Brüniersalz zu ersetzen und (iv) das Verhältnis von Oxidationsmittel zu Natriumhydroxid im Brünierbad zu erhalten. Auch kann zeitgleich oder separat davon eine Wasserzugabe erfolgen, um den Siedepunkt des Brünierbades konstant zu halten.

[0029] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Starterkomponente und Regenerationskomponente gemischt. Das Mischen erfolgt entweder miteinander oder vorher mit Wasser oder einer Lösung, insbesondere einem Brünierbad.

[0030] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, ein völlig neues Brünierbad dadurch herzustellen, dass Starterkomponente und Regenerationskomponente miteinander und ohne Zusatz weiterer Komponenten gemischt werden. Dazu werden eine erfindungsgemäße Starterkomponente und eine erfindungsgemäße Regenerationskomponente im Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 10 bis 5 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 3 bis 1 : 1 miteinander gemischt. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein neues Brünierbad durch Mischen von etwa 30 Gewichtsteilen Starterkomponente mit etwa 70 Gewichtsteilen Regenerationskomponente hergestellt.

[0031] Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Regeneration eines Brünierbades wird (werden) üblicherweise gleichzeitig mit der Zugabe der Regenerationskomponente ein (oder mehrere) Mittel zur Verhinderung der Schaumbildung und/oder als Sprühschutz zugegeben. Die Zugabe von Mittel(n) zur Schaumbildungshemmung und/oder als Sprühschutz kann aber auch zeitlich getrennt von der Zugabe der Regenerationskomponente erfolgen.

[0032] Die Erfindung bietet die folgenden Vorteile:

A) Die Herstellung eines Brünierbades wird stark vereinfacht. Wenn beispielsweise die Herstellung ausschließlich aus Starter- und Regenerationskomponente erfolgt, dann wird die gewünschte Menge Regenerationskomponente vorgelegt und die gewünschte Menge Starterkomponente zugegeben.

B) Die Herstellung eines Brünierbades wird wesentlich sicherer. Da die Regenerationskomponente schon Natriumhydroxid enthält und flüssig vorliegt, ist die Wärmeentwicklung bei der Badherstellung wesentlich geringer. Die Gefahr eines Verspritzens oder des explosionsartigen Überkochens (Siedeverzug) ist wesentlich geringer, somit entfällt die potentiell tödliche Gefahr bei der Auflösung von festem Brüniersalz.

C) Das exakte Zudosieren von flüssiger Regenerationskomponente ist einfach möglich. Weiterhin wird das Badniveau konstant konstant gehalten und der Anwender nicht mehr den giftigen Stäuben von Brüniersalz ausgesetzt.

D) Da bei der Regeneration bevorzugt eine im Vergleich zum Brünierbad verdünnte Regenerationslösung verwendet wird, die gleichzeitig das verdampfte Wasser ersetzt, geht nicht zwangsläufig ein gewisser Teil des festen Brüniersalzes ungelöst in den Badschlamm, wie es bei der heute üblichen Zugabe von festem Brüniersalz zur Regeneration der Fall ist.

E) Weil durch die flüssige Regenerationskomponente das Verhältnis von Oxidationsmittel zu Natriumhydroxid in einem engen Toleranzbereich konstant gehalten wird, kann bedarfsund verbrauchsgerecht regeneriert werden.

F) Da die flüssige Regenerationskomponente vom Anwender in einem Kanister, einem Fass oder einem Container bezogen wird, der wiederverwendet werden kann, sind die erfindungsgemäßen Verfahren umweltfreundlicher, da keine Kunststoffsäcke entsorgt werden müssen, wie es bei der Regeneration mit festem Brüniersalz der Fall ist.

G) Die flüssige Regenerationskomponente ist homogen. Die bei der Verwendung von festem Brüniersalz zur Regeneration nicht zu vermeidende Gefahr von Mischungsfehlern infolge Entmischung von Brüniersalz beim Transport wird grundsätzlich vermieden.

H) Erfindungsgemäße Regenerationslösungen sind über eine längere Zeit in der Kälte lagerstabil.

EP 1 284 309 A1

[0033] Die Vorteile der Erfindung werden u.a. durch die folgenden Beispiele verdeutlicht:

Beispiele

[0034] Die in den Beispielen verwendeten Komponenten hatten die folgende Zusammensetzung:

Starterkomponente X	Gew.-%
Natriumhydroxid	88,986
Natriumnitrat	1,95
Phosphate	6,553
Natriumthiosulfat	1,748
Aromatisches Sulfonat	0,305
Aliphatisches Sulfat	0,458
Regenerationskomponente Y	Gew.-%
Wasser	65,01
Natriumhydroxid	20,278
Natriumnitrit	13,532
Natriumnitrat	0,620
Natriumthiosulfat	0,560

[0035] Die Bestimmung des Alkaligehalts (c_{OH^-}) erfolgte durch Titration einer geringen dem Brünierbad entnommenen Menge mit 0,1 N HCl gegen den Indikator Phenolphthalein.

[0036] Die Bestimmung des Nitritgehalts erfolgte durch Titration mit $KMnO_4$ wie folgt: Aus einem Brünierbad, dessen Siedetemperatur gemessen wurde, wurde eine Probe entnommen und diese auf 40 bis 50 °C abgekühlt. 5 ml der abgekühlten Badprobe wurden in einen 100 ml-Messkolben pipettiert, und es wurde mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die so vorbereitete verdünnte Badprobe wurde in eine Bürette gefüllt.

[0037] In einen 200 ml-Erlenmeyerkolben wurden 25 ml N/10 Kaliumpermanganatlösung pipettiert, ca. 20 ml 4N Schwefelsäure zugesetzt und diese Lösung auf ca. 30 °C erhitzt. Aus der Bürette wurde nun die verdünnte Badprobenlösung zugetropft, bis die violette Färbung verschwunden war. Der Gehalt (in g/l Natriumnitrit) berechnet sich wie folgt:

$$1725 : \text{Verbrauch verdünnte Badprobenlösung} = \text{g/l NaNO}_2 \text{ im Brünierbad.}$$

Beispiel 1

[0038] Der Feststoffanteil der Regenerationskomponente Y (d.h. alle Anteile außer Wasser) wurde in verschiedenen Mengen Wasser bei 20 °C gelöst. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst:

Tabelle I

Visuelle Beurteilung von Mischungen des Feststoffanteils der Regenerationskomponente Y mit Wasser									
Feststoffanteil I (Gew.%)	5 %	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	
nach Ansatz	klar	Trübung mit Konzentration zunehmend	Trübung mit Konzentration zunehmend						
nach 5 Stunden	klar keine Bestandteile auf der Oberfläche	Bodensatz mit Konzentrationserhöhung abnehmend Bestandteile auf der Oberfläche	sehr geringer Bodensatz sehr gering	sehr geringer Bodensatz gering					

Ergebnis:

5 [0039] Es können Regenerationskomponenten hergestellt werden, die bei Raumtemperaturlagerung sowohl verdünnt als auch vergleichsweise konzentriert lagerstabil sind. Unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Regeneration mit nur einem geringen Volumen und der damit verbundenen Verringerung von Transportkosten ist eine möglichst hohe Konzentration der Feststoffanteile in der flüssigen Regenerationskomponente anzustreben. Dies ist mit einem Anteil von 65 Gew.-% Wasser möglich, ohne dass es zu Ausfällungen kommt.

10 Beispiel 2

Ein Brünierbad wurde folgendermaßen hergestellt:

15 [0040] 5,02 kg Regenerationskomponente Y wurden vorgelegt und 1,19 kg Starterkomponente X zugegeben, wobei es zu Erwärmung auf 40 °C kam. Die so erhaltene Mischung besaß einen Siedepunkt von 124 bis 125 °C. Nach Aufsalzen mit weiteren 980 g Starterkomponente X ergab sich ein Siedepunkt von 138 °C.

20 [0041] In 4,2 l der siedenden Mischung wurden für je 10 Minuten jeweils 50 Bleche ($5 \times 10 \text{ cm}^2$) brüniert. Durch Wasserzugabe wurde die Siedetemperatur konstant gehalten. Jeweils nach Entnahme der 50 Bleche wurden 10 ml siedende Brünierbadlösung abgetrennt und darin die Konzentration für Natriumnitrit und Natriumhydroxid bestimmt. Bei nachlassender Brünierwirkung oder sinkendem Badpegel wurde Regenerationslösung zugegeben. Die Bleche wurden bezüglich ihrer Färbung beurteilt, die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefasst:

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle II

Gesamtanzahl Bleche	Alkaligehalt [g/l]	Nitritgehalt [g/l]	Verhältnis NaNO ₂ /NaOH	Zugabe Regenerationskomponente Y [ml]	Farbbeeilung der Bleche
0	673,60	162,74	0,24		gleichmäßig schwarz
50	660,80	155,41	0,24		gleichmäßig schwarz
100	662,40	154,02	0,23		gleichmäßig schwarz
150	614,40	142,56	0,23		gleichmäßig schwarz
200	635,20	148,71	0,23		gleichmäßig schwarz
250	600,00	136,90	0,23		gleichmäßig schwarz
300	579,20	133,72	0,23		gleichmäßig schwarz
350	576,00	130,19	0,23		gleichmäßig schwarz
400	572,80	126,84	0,22		gleichmäßig schwarz
450	584,00	125,91	0,22		gleichmäßig schwarz
500	569,60	96,91	0,17	500	gleichmäßig schwarz
550	584,00	141,39	0,24	290	gleichmäßig schwarz
570				210	gleichmäßig schwarz
580*	574,40	146,19	0,25		gleichmäßig schwarz
650	552,00	141,39	0,26		gleichmäßig schwarz
700	580,00	142,56	0,25		gleichmäßig schwarz
750	580,00	142,56	0,25		gleichmäßig schwarz
800*	601,60	139,11	0,23		gleichmäßig schwarz
850	604,00	141,39	0,23		gleichmäßig schwarz
900	594,40	139,11	0,23		gleichmäßig schwarz
950	596,00	134,77	0,23		gleichmäßig schwarz
1000	592,00	135,83	0,23		gleichmäßig schwarz

* Zugabe von 1 ml einer Mischung aus 12,3 Gew.-% aromatisches Sulfonat, 18,5 Gew.-% aliphatisches Sulfat und 69,2 Gew.-% Wasser gegen verstärkte Schaumbildung, Verschlechterung der Temperaturführung und Gefahr eines Siedeverzuges.

Ergebnis:

[0042] Ein Brünierbad lässt sich erfindungsgemäss einfach und sicher herstellen. Durch Verwendung einer flüssigen Regenerationskomponente wird die Brünierwirkung konstant gehalten, weil das Verhältnis von NaNO₂ : NaOH im optimalen Bereich gehalten wird.

Beispiel 3

[0043] Der Erstarrungspunkt verschiedener Verdünnungen der Regenerationskomponente Y wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Erstarrungspunkte verschiedener Verdünnungen der Regenerationskomponente Y					
Regenerationskomponente Y (Gew.-Teile)	1	1	1	1	1
Wasser (Gew.-Teile)	-	1	2	3	4
Gew.% Feststoff in der erhaltenen Mischung	35	17,5	11,67	8,75	7
Erstarrungspunkt in °C	-24	-18	-15	-13	-7

Ergebnis:

[0044] Die flüssige Regenerationskomponente ist auch bei niedrigen Temperaturen lagerstabil.

[0045] Zusätzlich wurde die Regenerationskomponente Y über mehrere Wochen bei -18 °C gelagert, wobei es nicht zu Ausfällungen kam.

Patentansprüche

1. Feste Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades (Starterkomponente), die, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen,

- ▶ 96 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 97 bis 98 Gew.-% Natriumhydroxid und
- ▶ 2 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-% Oxidationsmittel enthält,

wobei das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Alkalinitrit, Alkalinitrat, Alkalichlorat, Alkaliperchlorat und Mischungen derselben.

2. Feste Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades (Starterkomponente), die bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen,

- ▶ 80 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 96 bis 98 Gew.-% Natriumhydroxid und
- ▶ 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% Oxidationsmittel enthält,

wobei das Oxidationsmittel (i) ausgewählt ist aus Alkalinitrit, Alkalinitrat, Alkalichlorat, Alkaliperchlorat und Mischungen derselben und (ii) bezogen auf seine Gesamtmasse weniger als 50 Gew.-% Natriumnitrit enthält.

3. Starterkomponente nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin einen oder mehrere Hilfsstoffe ausgewählt Sulfaten, Chloriden, Phosphaten, Dichromaten, Permanganaten, Peroxiden, organischen Nitroverbindungen, Mitteln zum Sprühschutz und zur Hemmung der Schaumbildung enthält.

4. Starterkomponente nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 30 Gew.-% an Hilfsstoff(e) enthält, bevorzugt, dass keiner der Hilfsstoffe mit mehr als 15 Gew.-% vorhanden ist.

5. Starterkomponente nach einem der vorhergehenden Ansprüche. **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel aus einem oder mehreren Natrium- und/oder Kaliumsalz(en) besteht, bevorzugter einem oder mehreren Natriumsalz(en).

6. Flüssige wässrige Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Regenerationskomponente), die bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen,

- ▶ 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugter 40 bis 70 Gew.-% und insbesondere 55 bis

EP 1 284 309 A1

65 Gew.-% Natriumhydroxid und

► 99 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 25 Gew.-%, bevorzugter 60 bis 30 Gew.-% und insbesondere 45 bis 35 Gew.-% Oxidationsmittel enthält,

5 wobei die Konzentration von Natriumhydroxid unter 36 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, und das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Alkalinitrit, Alkalinitrat, Alkalichlorat, Alkaliperchlorat und Mischungen derselben.

10 7. Regenerationskomponente nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mehr als 40 Gew.-%, bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bevorzugter 55 bis 80 Gew.-% und insbesondere 60 bis 70 Gew.-% Wasser enthält.

15 8. Regenerationskomponente nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin einen oder mehrere Hilfsstoff(e) ausgewählt aus Sulfaten, Chloriden, Phosphaten, Permanganaten, Dichromaten, Peroxiden, organischen Nitroverbindungen, Mitteln zum Sprühschutz und zur Hemmung der Schaumbildung enthält.

20 9. Regenerationskomponente nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie, bezogen auf ihr Gesamtgewicht abzüglich Wasser, weniger als 30 Gew.-% an Hilfsstoff(en) enthält, wobei bevorzugt keiner der Hilfsstoffe mit mehr als 15 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% vorhanden ist.

25 10. Regenerationskomponente nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel aus einem oder mehreren Natrium- und/oder Kaliumsalz(en) besteht, bevorzugter einem oder mehreren Natriumsalz(en).

30 11. Zweikomponentensystem zur Herstellung und Regeneration eines Brünierbades, wobei das System

(a) eine feste Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Starterkomponente), die, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen,

35 ► 80 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 88 bis 99 Gew.-%, bevorzugter 92 bis 99 Gew.-% und insbesondere 96 bis 98 Gew.-% Natriumhydroxid und

40 ► 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% Oxidationsmittel enthält, wobei das Oxidationsmittel der Starterkomponente ausgewählt ist aus Alkalinitrit, Alkalinitrat, Alkalichlorat, Alkaliperchlorat und Mischungen derselben,

45 und

(b) eine flüssige wässrige Mischung von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel (Regenerationskomponente) umfasst, die, bezogen auf das Gewicht von Natriumhydroxid und Oxidationsmittel zusammen,

50 ► 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugter 40 bis 70 Gew.-% und insbesondere 55 bis 65 Gew.-% Natriumhydroxid und

55 ► 99 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 25 Gew.-%, bevorzugter 60 bis 30 Gew.-% und insbesondere 45 bis 35 Gew.-% Oxidationsmittel enthält, wobei das Oxidationsmittel der Regenerationskomponente ausgewählt ist aus Alkalinitrit, Alkalinitrat, Alkalichlorat, Alkaliperchlorat und Mischungen derselben.

12. System nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Starterkomponente und Regenerationskomponente getrennt vorliegen.

13. System nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Regenerationskomponente mehr als 40 Gew.-%, bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bevorzugter 55 bis 80 Gew.-% und insbesondere 60 bis 70 Gew.-% Wasser enthält.

14. System nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Starterkomponente und/oder die Regenerationskomponente ein oder mehrere Hilfsstoff(e) ausgewählt aus Sulfaten, Chloriden, Phosphaten, Dichromaten, Permanganaten, Peroxiden, organischen Nitroverbindungen, Mitteln zum Sprühschutz und zur Hemmung der Schaumbildung enthält.

15. System nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Starterkomponente, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 30 Gew.-% an Hilfsstoff(en) enthält, wobei bevorzugt keine Hilfsstoffe mit mehr als 15 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% vorhanden ist und/oder die Regenerationskomponente, bezogen auf ihr Gesamtgewicht abzüglich Wasser, weniger als 30 Gew.-% an Hilfsstoff(en) enthält, wobei bevorzugt keiner der Hilfsstoffe mit mehr als 15 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% vorhanden ist.

16. System nach einem der Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel der Starter- und/oder der Regenerationskomponente aus einem oder mehreren Natriumund/oder Kaliumsalz(en) besteht, insbesondere einem oder mehreren Natriumsalz(en).

17. Verfahren zur Herstellung oder Regeneration eines Brünierbades, insbesondere zur Regeneration nach einem Entschlammungsvorgang oder zur Aufrechterhaltung des Verhältnisses von Oxidationsmittel zu Natriumhydroxid oder zur Badpegeleinhaltung beim Betrieb eines Brünierbades, welches das Mischen einer Starterkomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder einer Regenerationskomponente gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 und/oder eines Systems gemäß einem der Ansprüche 11 bis 16, miteinander und/oder mit Wasser und/oder mit einer Lösung umfasst, wobei die Lösung bevorzugt ein gebrauchtes Brünierbad ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17 zur Herstellung eines Brünierbades, bei dem eine Starterkomponente und eine Regenerationskomponente im Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 10 bis 5 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 3 bis 1 : 1 miteinander gemischt werden.

19. Verwendung einer Starterkomponente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder einer Regenerationskomponente gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 und/oder eines Systems gemäß einem der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung oder Regeneration eines Brünierbades.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 4024

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 191 (C-182), 20. August 1983 (1983-08-20) & JP 58 093876 A (KIYOSHI SUZUKI), 3. Juni 1983 (1983-06-03) * Zusammenfassung *	1,6-10, 17,19	C23C22/62 C23C22/60 C23G1/19 C21D7/08
Y	* Seite 396, Absatz 2; Tabelle 1 * ---	1-5	
X	US 5 104 463 A (MENKE JOSEPH T) 14. April 1992 (1992-04-14)	6-10,17, 19	
Y	* Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 31; Beispiel 1 * ---	1-5	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199432 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M12, AN 1994-261563 XP002224328 & R0 106 426 B (BICU F), 30. April 1993 (1993-04-30) * Zusammenfassung *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 041 (C-211), 22. Februar 1984 (1984-02-22) & JP 58 199880 A (NIHON STAINLESS KK), 21. November 1983 (1983-11-21) * Zusammenfassung *	1-4	C23C C23G C21D
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 03, 31. März 1997 (1997-03-31) & JP 08 291398 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 5. November 1996 (1996-11-05) * Zusammenfassung *	1-10,17, 19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	10. Dezember 2002	Thanos, I	
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			

EPC FORM 1503 03.02 (P/04003)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 4024

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X A	EP 0 447 008 A (ZWEZ CHEMIE GMBH) 18. September 1991 (1991-09-18) * Seite 3, Zeile 23-42 * * Seite 4, Zeile 54 - Seite 5, Zeile 47; Beispiel 1 *	6-10, 17-19 11-16	
X	US 4 108 689 A (PETER WOLFGANG ET AL) 22. August 1978 (1978-08-22) * Spalte 1, Zeile 58,64; Anspruch 1 *	1-5	
X	* Spalte 2, Zeile 20-68 *	6-10,17, 19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	10. Dezember 2002	Thanos, I	
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 4024

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 58093876	A	03-06-1983	KEINE	
US 5104463	A	14-04-1992	KEINE	
RO 106426	B	30-04-1993	RO 106426 B1	30-04-1993
JP 58199880	A	21-11-1983	JP 1475119 C JP 62061113 B	18-01-1989 19-12-1987
JP 08291398	A	05-11-1996	JP 2962185 B2	12-10-1999
EP 0447008	A	18-09-1991	DE 4004914 A1 EP 0447008 A1	22-08-1991 18-09-1991
US 4108689	A	22-08-1978	DE 2329576 A1 FR 2232616 A1 GB 1422075 A IT 1013311 B	19-12-1974 03-01-1975 21-01-1976 30-03-1977

EPC-FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82