



(11)

EP 3 851 558 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.07.2021 Patentblatt 2021/29

(51) Int Cl.:
C23G 1/08 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 20151846.1

(22) Anmeldetag: 14.01.2020

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
**BA ME
KH MA MD TN**

(71) Anmelder: **Beratherm AG
4133 Pratteln (CH)**

(72) Erfinder: **RITTER, Amira
4133 Pratteln (CH)**

(74) Vertreter: **Schmauder & Partner AG
Patent- & Markenanwälte VSP
Zwängiweg 7
8038 Zürich (CH)**

(54) **WÄSSRIGE REINIGUNGSLÖSUNG ZUM ENTFERNEN VON BLACKINGBELÄGEN UND/ODER
ROUGINGBELÄGEN AUF MEDIENBERÜHRTEN OBERFLÄCHEN NICHTROSTENDER
STÄHLE UND VERWENDUNG DAVON**

(57) Die erfindungsgemäße wässrige Reinigungslösung ist erhältlich durch Zusammengabe folgender Komponenten:
- 10 bis 15 Gew.-% an wasserfreier Zitronensäure,
- 5 bis 12 Gew.-% an 80%-iger Milchsäure,
- 8 bis 15% Gew.-% an 85%-iger Essigsäure,
- 10 bis 20 Gew.-% einer Tensidkomponente, welche kationische und nicht ionische Tenside in wässriger Lösung

umfasst,
- der Rest Wasser.

Die Reinigungslösung ist zum Entfernen von Blackingbelägen oder Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle, ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/Nickel/Molybdän Stähle, geeignet.



Fig. 1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen und/oder Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungslösung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Zahlreiche Anlagen der pharmazeutischen und biotechnologischen Industrie wie auch der Lebensmittel-industrie umfassen Rohrleitungssysteme für Rein- bzw. Reinstwasser oder Reinstdampf, die in der Regel aus austenitischen nichtrostenden Stählen gefertigt sind. Dabei ist allgemein bekannt, dass die medienberührten Innenoberflächen solcher meist warmgehender Systeme nach einer Betriebszeit von mehreren Wochen bis Monaten eine gelbe, rote bis schwarz-violette, oftmals auch rotbraune bis rostfarbene Oberflächenverfärbung entwickeln, welche in der Fachsprache als "Rouging" bezeichnet wird. Zur Entfernung von Rougingbelägen, bei denen es sich im Wesentlichen um $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ handelt, sind bereits verschiedene Verfahren bzw. Behandlungslösungen bekannt.

[0003] Eine weitere Art von höchst unerwünschten Ablagerungen wird als "Blacking" bezeichnet. Blacking bildet sich in Reinstdampfsystemen mit zunehmender Betriebszeit in sauerstoffarmen Atmosphären. Bei diesen matt-schwarzen Belägen handelt es sich grösstenteils um fest haftende Magnetitschichten (Fe_3O_4 ; $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$; $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$), die als kreideartige Oberflächenstrukturen aufwachsen können. Im fortgeschrittenen Stadium sind dann morbide Oberflächenbeläge festzustellen, und es kann vermehrt zu unerwünschten Partikelablösungen kommen.

[0004] Zur Entfernung von Blacking benötigte es bisher einen deutlich grösseren Aufwand mit aggressiveren Chemikalien, als z.B. für das Entfernen von Rouging (Derouging). Obwohl es sich sowohl bei Rouging, als auch bei Blacking um Eisenoxide handelt, wirken zur Auflösung von Blacking nicht die gleichen Mechanismen wie für die Auflösung von Rouging, auch nicht in Kombination.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind Deblackingmittel auf Basis von starken Mineralsäuren bekannt, welche zwar zufriedenstellend funktionieren, aber u.a. folgende gravierende Nachteile aufweisen:

- Hohes Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt durch die Verwendung durchwegs aggressiver Medien wie z.B. Flussäure (HF) bzw. Fluoridsalzen oder Peroxiden
- Bei der Verwendung von aggressiven Mineralsäuren muss den Behandlungslösungen ein Inhibitor zuge-

setzt werden, um einen Korrosionsangriff auf den Grundwerkstoff zu verhindern

- Bei der Verwendung von Säuregemischen kann ggf. der Zusatz von mehreren Inhibitoren erforderlich sein
- Alle Inhibitoren wirken bevorzugt in der Flüssigphase, d.h. gegen leicht flüchtige Komponenten gibt es keinen wirksamen Schutz für den metallischen Werkstoff in der Dampfphase des Reinigungsmediums
- Viele Inhibitoren sind bei hoher Temperatur nicht stabil
- In diesem Fall müssen die Reinigungsbedingungen (Säurekonzentration, Behandlungstemperatur) angepasst werden, wodurch sich die Behandlungsdauer bis hin zu Unwirtschaftlichkeit verlängern kann, resp. keine ausreichende Wirksamkeit mehr gegeben ist
- Teilweise teure Chemikalien

[0006] Vor diesem Hintergrund besteht weiterhin ein erheblicher Bedarf nach wirksamen, kostengünstigen, einfach handzuhabenden und insbesondere auch ökologisch unbedenklichen Deblackingverfahren bzw. Deblackingmitteln.

Darstellung der Erfindung

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach die Bereitstellung einer verbesserten wässrigen Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Angabe einer Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungslösung.

[0008] Die oben erwähnten Aufgaben werden erfindungsgemäss gelöst durch die wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1 und durch deren Verwendung gemäss Anspruch 7.

[0009] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0010] Die erfindungsgemäss wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen und/oder Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle ist erhältlich durch Zusammengabe folgender Komponenten:

- 8 bis 15 Gew.-% an wasserfreier Zitronensäure,
- 5 bis 12 Gew.-% an 80%-iger Milchsäure,
- 8 bis 15% Gew.-% an 85%-iger Essigsäure,
- 10 bis 20 Gew.-% einer Tensidkomponente, welche kationische und nicht ionische Tenside in wässriger Lösung umfasst,
- der Rest Wasser.

[0011] Überraschend wurde gefunden, dass sich mit der oben definierten Zusammensetzung eine hochwirksame Deblackinglösung für medienberührte Oberflä-

chen nichtrostender Stähle bereitstellen lässt. Wie unten noch näher ausgeführt wird, besteht diese Deblackinglösung aus umweltverträglichen und kostengünstigen Substanzen. Weiterhin wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Reinigungslösung auch für Derouging-Anwendungen genutzt werden kann.

[0012] Dementsprechend betrifft ein weiterer Aspekt der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen oder Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/Nickel/Molybdän Stähle (Anspruch 7).

[0013] Der Ausdruck "erhältlich durch" ist dahingehend zu verstehen, dass die Reinigungslösung auch auf fachtechnisch abgewandelte Art und Weise hergestellt werden kann. Insbesondere könnten die genannten Säuren auch als entsprechend angepasste Menge der jeweiligen Säure in leicht anderer Konzentration zugegeben werden. Beispielsweise kann anstelle von wasserfreier Zitronensäure eine entsprechend höherer Gewichtsanteil von Zitronensäure-Monohydrat zugegeben werden. Da das Molgewicht von Zitronensäure-Monohydrat 210.14 g/mol, dasjenige von wasserfreier Zitronensäure hingegen 192.13 g/mol beträgt, wäre bei Verwendung von Zitronensäure-Monohydrat ein entsprechend höherer Gewichtsanteil von 11 bis 16.5 Gew.-% zu verwenden. Ebenso ist es möglich, die Zitronensäure in Form einer 50 %-igen wässrigen Lösung zuzugeben.

[0014] Wie aus der obigen Angabe von Konzentrationsbereichen hervorgeht, lassen sich die erfindungsgemässen Vorteile über einen gewissen Bereich von Zusammensetzungen erreichen. Eine optimale Wirkung lässt sich entsprechend dem aktuellen Anwendungsbe- reich durch einige Vorversuche erzielen.

[0015] Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform (Anspruch 2) umfasst die Zusammengabe 10 bis 12 Gew.-% an wasserfreier Zitronensäure, 9 bis 11 Gew.-% an 80%-iger Milchsäure, 12 bis 14% Gew.-% an 85%-iger Essigsäure, 10 bis 20 Gew.-% der Tensidkomponente, der Rest Wasser.

[0016] Bei den erwähnten Säuren handelt es sich durchwegs um handelsübliche Produkte, die in verschiedenen Konzentrations- und Reinheitsgraden erhältlich sind.

[0017] Erfindungsgemäss enthält die Tensidkomponente kationische und nicht ionische Tenside in wässriger Lösung. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Tensidkomponente 1 bis 5 Gew.-% einer wässrigen Lösung von einer quaternären Ammoniumverbindung C12-14 und 4 bis 15 Gew.-% einer wässrigen Lösung von Zuckertensiden und Alkoholethoxylaten (C6-11) umfasst (Anspruch 3).

[0018] Insbesondere kann die Tensidkomponente wie folgt zusammengesetzt sein (Anspruch 4):

- 6.2/20 Gew.-% einer wässrigen Lösung von 70 bis 75 Gew.-% quartäres C12-14 Alkylmethylaminoe-

thoxylatmethylchlorid,

- 2.8/20 Gew.- % einer wässrigen Lösung von 75 Gew.-% C9-11 Alkoholethoxylat,
- 11/20 Gew.-% einer wässrigen Lösung von 70 bis 80 Gew.-% C6-Alkylglucosid und 1 Gew.-% Hexanol.

[0019] Für gewisse Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn die Zusammengabe weiterhin 0.1 bis 0.5 Gew.-% an Salzsäure umfasst (Anspruch 5). Eine derart erhältliche Reinigungslösung ist beispielsweise zum Entfernen von Rougingbelägen wirksam, wobei die Behandlung vorteilhafterweise bereits bei Raumtemperatur durchführbar ist (Anspruch 8).

[0020] Je nach Art der zu behandelnden Stähle ist es zur Vermeidung von Korrosionsschäden erforderlich, der Reinigungslösung einen Korrosionsinhibitor zuzusetzen (Anspruch 6). Dies ist insbesondere für Oberflächen von Edelstählen ohne Molybdän nötig, aber auch im Fall von

Edelstählen mit Titan. Vorteilhafterweise wird als Korrosionsinhibitor eine handelsübliche Mischung aus Multisäure Inhibitoren verwendet, typischerweise in einer Konzentration von 0.5 bis 1 Gew.-%.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0021] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Figuren näher beschrieben, dabei zeigen, jeweils in fotografischer Darstellung:

Fig. 1 ein Edelstahlabschnitt mit Blackingbelag, welcher im unteren Teil durch Behandlung mit der erfindungsgemässen Reinigungslösung entfernt wurde, und

Fig. 2 drei weitere Edelstahlabschnitte mit Rougingbelag, welcher jeweils im unteren Teil durch Behandlung mit der erfindungsgemässen Reinigungslösung entfernt wurde.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0022] Die Zubereitung der Reinigungslösungen erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge gemäss der jeweiligen Rezeptur. Während der Zugabe wird gerührt und anschliessend noch weiteres Rühren während 5 Minuten. Falls nichts anderes angegeben, sind sämtliche Prozent-Angaben als Gewichts-% zu verstehen.

Beispiel 1: Deblacking

[0023] Eingesetzte Mengen für die Ansatzgrösse 1'000 kg:

- 320 kg destilliertes Wasser
- 240 kg Zitronensäurelösung 50%
- 40 kg Berol ENV 226 Plus
- 50 kg Berol R 648 NG

- 110 kg AG 6206
- 100 kg Milchsäurelösung 80%
- 140 kg Essigsäure 80%

[0024] Bei Berol ENV 226 Plus von AkzoNobel handelt es sich um eine Tensidlösung, welche gemäss Hersteller 30 bis 40 % C9-11 Alkoholethoxylat und 20 bis 25 % quartäres C12-14 Alkylmethylaminoethoxylatmethylchlorid in wässriger Lösung enthält.

[0025] Bei Berol R 648 NG von AkzoNobel handelt es sich um eine Tensidlösung, welche gemäss Hersteller 70 bis 80 % quartäres C12-14 Alkylmethylaminoethoxylatmethylchlorid in wässriger Lösung enthält.

[0026] Bei AG 6206 von AkzoNobel handelt es sich um eine Tensidlösung, welche gemäss Hersteller 70 bis 80 % C6-Alkyglucosid und 1 % Hexanol in wässriger Lösung enthält.

[0027] Die obige Reinigungslösung wurde zur Entfernung von Blackingschichten auf einem Blechabschnitt aus Cr-Ni-Mo Stahl angewendet.

[0028] Nach einer Einwirkungszeit von 1h bei 70°C war der Blackingbelag vollständig entfernt wie der Vergleich der Fig. 1 zeigt.

[0029] Weiterhin zeigte sich, dass diese Reinigungslösung nicht korrosiv ist und daher kein Inhibitor zum Schutz der Edelstahloberfläche erforderlich ist.

Beispiel 2: Derouging

[0030] Eingesetzte Mengen für die Ansatzgrösse 1'000 kg:

- 291 kg destilliertes Wasser
- 240 kg Zitronensäurelösung 50%
- 40 kg Berol ENV 226 Plus
- 50 kg Berol R 648 NG
- 110 kg AG 6206
- 100 kg Milchsäurelösung 80%
- 140 kg Essigsäure 80%
- 29 kg Salzsäure 15%

[0031] Die obige Reinigungslösung wurde in verdünnter Form (50%) zur Entfernung von Rougingschichten auf drei Blechabschnitten aus Cr-Ni-Mo Stahl angewendet, wobei noch 0.75% Polygon PCG 2324 als Korrosionsinhibitor zugesetzt wurde.

[0032] Bei Polygon PCG 2324 von Polygon Chemie AG handelt es sich um einen Multisäureinhibitor, welcher gemäss Hersteller folgende Zusammensetzung aufweist:

- 15 bis 19% Reaktionsprodukt von 2-Propyn-1-ol mit Methyloxiran
- 10 bis 14% 2,2'-(Octadec-9-enylimino)bisethanol
- 5 bis 8% Methylhydrogenphosphat
- 1 bis 5% Nitrilotrimethyltris(phosphonsäure)
- 2 bis 5% Orthophosphorsäure
- 1.3 % Methyl-1H-benzotriazol

- in wässriger Lösung.

[0033] Die obige Reinigungslösung wurde in verdünnter Form (50%) zur Entfernung von Rougingschichten auf drei Blechabschnitten aus Cr-Ni-Mo Stahl angewendet.

[0034] Nach einer Einwirkungszeit von 20 min bei 60°C waren die Rougingbeläge vollständig entfernt wie der Vergleich der eingetauchten und nicht eingetauchten Teile in Fig. 2 zeigt.

[0035] In weiteren Versuchen zeigte sich, dass für das Derouging dieselbe Lösung schon bei Raumtemperatur nach kurzen Einwirkzeiten von 30' effektiv ist.

Patentansprüche

1. Wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen und/oder Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle, erhältlich durch Zusammengabe folgender Komponenten:

- 10 bis 15 Gew.-% an wasserfreier Zitronensäure,
- 5 bis 12 Gew.-% an 80%-iger Milchsäure,
- 8 bis 15% Gew.-% an 85%-iger Essigsäure,
- 10 bis 20 Gew.-% einer Tensidkomponente, welche kationische und nicht ionische Tenside in wässriger Lösung umfasst,
- der Rest Wasser.

2. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1, erhältlich durch Zusammengabe folgender Komponenten:

- 10 bis 12 Gew.-% an wasserfreier Zitronensäure,
- 9 bis 11 Gew.-% an 80%-iger Milchsäure,
- 12 bis 14% Gew.-% an 85%-iger Essigsäure,
- 10 bis 20 Gew.-% der Tensidkomponente,
- der Rest Wasser.

3. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Tensidkomponente 1 bis 5 Gew.-% einer wässrigen Lösung von einer quaternären Ammoniumverbindung C12-14 und 4 bis 15 Gew.-% einer wässrigen Lösung von Zuckertensiden und Alkoholethoxylaten (C6-11) umfasst.

4. Wässrige Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Tensidkomponente wie folgt zusammengesetzt ist:

- 6.2/20 Gew.-% einer wässrigen Lösung von 75 bis 80 Gew.-% quartäres C12-14 Alkylmethylethoxylatmethylchlorid,

- 2.8/20 Gew.-% einer wässrigen Lösung von
75 Gew.-% C9-11 Alkoholethoxylat,
- 11/20 Gew.-% einer wässrigen Lösung von 70
bis 80 Gew.-% C6-Alkylglucosid und 1 Gew.-%
Hexanol. 5

5. Wässrige Reinigungslösung nach einem der An-
sprüche 1 bis 5, wobei die Zusammengabe weiterhin
0.1 bis 0.5 Gew.-% Salzsäure umfasst.

10

6. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 5, wel-
che zusätzlich einen Korrosionsinhibitor enthält.

7. Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung
nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Entfernen 15
von Blackingbelägen oder Rougingbelägen auf me-
dienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle
ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und
Chrom/Nickel/Molybdän Stähle.

20

8. Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung
nach Anspruch 5 oder 6 zum Entfernen von Rou-
gingbelägen bei Raumtemperatur.

25

30

35

40

45

50

55



Fig. 1

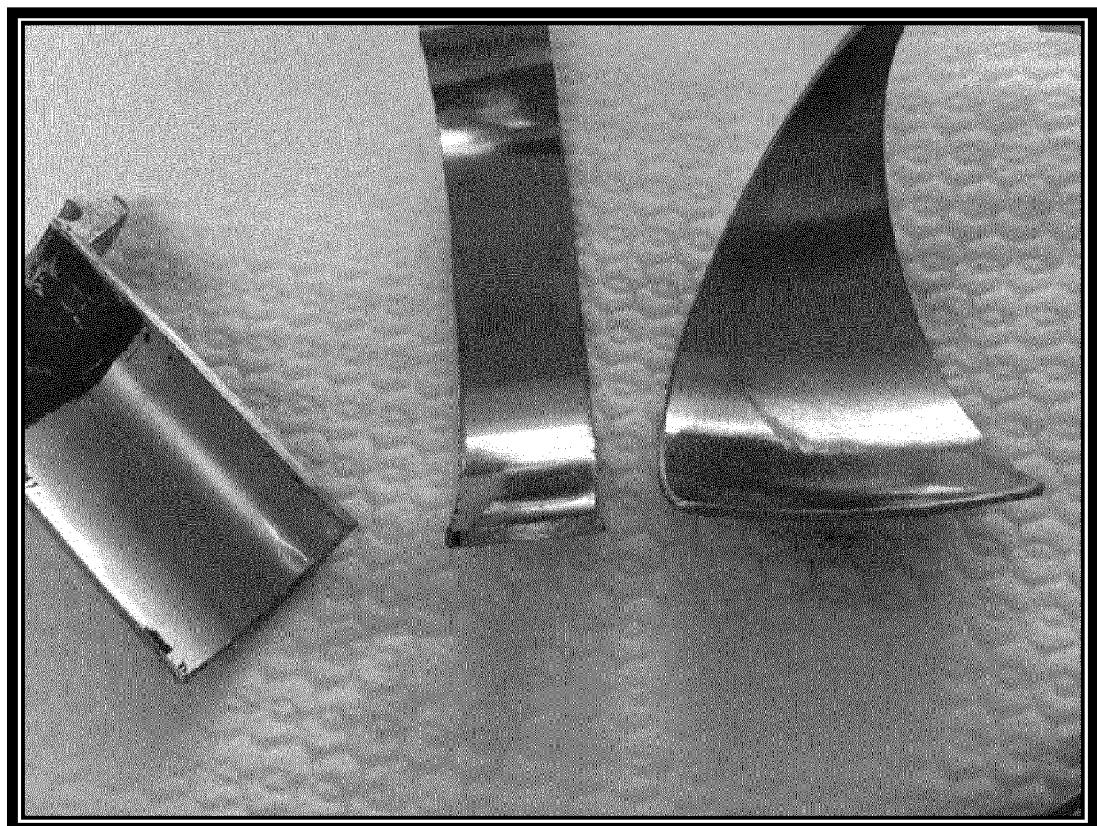


Fig. 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 20 15 1846

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE										
	Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriefft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)						
10	A	DI FRANCO F ET AL: "Photoelectrochemical monitoring of rouging and de-rouging on AISI 316L", CORROSION SCIENCE, OXFORD, GB, Bd. 116, 3. Januar 2017 (2017-01-03), Seiten 74-87, XP029913846, ISSN: 0010-938X, DOI: 10.1016/J.CORSCI.2016.12.016 * das ganze Dokument *	1-6,8	INV. C23G1/08 C11D11/00						
15	A	CN 101 135 056 A (MINGXIN WU [CN]) 5. März 2008 (2008-03-05) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-3; Beispiele 1-5 *	1-6,8							
20	A	EP 3 269 844 A1 (BERATHERM AG [CH]) 17. Januar 2018 (2018-01-17) * das ganze Dokument *	1-7							
25				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)						
30				C23G C11D						
35										
40										
45										
50	2	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt								
55		<table border="1"> <tr> <td>Recherchenort</td> <td>Abschlußdatum der Recherche</td> <td>Prüfer</td> </tr> <tr> <td>München</td> <td>13. Juli 2020</td> <td>Handrea-Haller, M</td> </tr> </table>	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	München	13. Juli 2020	Handrea-Haller, M		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer								
München	13. Juli 2020	Handrea-Haller, M								
		<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p>	<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>							
		EPO FORM 1503 03-82 (P04C03)								

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

EP 20 15 1846

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

13-07-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	CN 101135056 A	05-03-2008	KEINE	
20	EP 3269844 A1	17-01-2018	KEINE	
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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