

(19)



(11)

EP 4 484 611 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.01.2025 Patentblatt 2025/01

(21) Anmeldenummer: **23182448.3**

(22) Anmeldetag: **29.06.2023**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23G 1/22 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)
C11D 1/66 ^(2006.01) **C11D 3/04** ^(2006.01)
C11D 3/10 ^(2006.01) **C11D 3/20** ^(2006.01)
C23G 1/12 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23G 1/22; C11D 1/66; C11D 3/046; C11D 3/10;
C11D 3/2086; C11D 17/0008; C11D 2111/16;
C23G 1/125

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
 Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
 • **Riesop, Joerg**
50171 Kerpen (DE)
 • **Klaes, Sarah**
40597 Düsseldorf (DE)
 • **Manko, Michal**
40591 Düsseldorf (DE)
 • **Grabowski, Jessika**
40599 Düsseldorf (DE)

(54) **ALKALISCHER REINIGER FÜR ALUMINIUMOBERFLÄCHEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und ggf. Entfettung von Aluminiumoberflächen, insbesondere bei der Serienbehandlung von aus Aluminium gefertigten Dosenzyklern. Ein hoher Glanzgrad wird im erfindungsgemäßen Verfahren bei Verwendung eines alkalischen Reinigers enthaltend neben Buil-

der und Tensid eine Menge mindestens eines in Wasser gelösten Aluminates. Die Erfindung umfasst ebenso einen alkalischen Reiniger als Anwendungslösung, der in besonderem Maße geeignet ist, in einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung zu kommen.

EP 4 484 611 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und ggf. Entfettung von Aluminiumoberflächen, insbesondere bei der Serienbehandlung von aus Aluminium gefertigten Dosenzylindern. Ein hoher Glanzgrad wird im erfindungsgemäßen Verfahren bei Verwendung eines alkalischen Reinigers enthaltend neben Builder und Tensid eine Menge mindestens eines in Wasser gelösten Aluminates. Die Erfindung umfasst ebenso einen alkalischen Reiniger als Anwendungslösung, der in besonderem Maße geeignet ist, in einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung zu kommen.

[0002] Bei der Reinigung von Halbzeugen und Bauteilen, die aus Aluminium gefertigt sind, kann zwar regelmäßig eine gute Reinigung und Entfettung der Oberflächen erzielt werden und die hierfür einzusetzenden Reiniger sind grundsätzlich bekannt, allerdings stellt ein größeres Problem die zuverlässige Bereitstellung hochglänzender Oberflächen, insbesondere bei der Serienbehandlung einer Vielzahl von Halbzeugen/Bauteilen dar. Gerade bei hohen Bauteildurchsätzen können Veränderungen in der Zusammensetzung des Reinigungsbades durch Verbrauch und Eintrag von Verschmutzungen sowie eine nicht einheitliche Beize oder zeitweises Überbeizen bedeuten, dass ein hoher Materialausschuss in Kauf genommen werden muss oder Bauteile mehrmals einen Reinigungsschritt durchlaufen müssen. Dies ist in besonderem Maße bei der Dosenfertigung, einem höchst standardisierten und automatisierten Fertigungsprozess mit extremen Durchsatzraten von mehreren hundert bis zu einigen tausend Dosen pro Minute problematisch. Hinzu kommt, dass bei der Dosenfertigung, insoweit dort transparente Dosenaußenlacke zur Dekorierung Verwendung finden, solche Dosen mit geringen oder uneinheitlichen Glanzgrad vom Endkonsumenten als unästhetisch empfunden werden und im Fertigungsprozess aussortiert und dem Materialrecycling zugeführt werden müssen. Im Stand der Technik etablierte Reinigersysteme für Werkstoffe aus Aluminium und Aluminiumdosen im Speziellen beruhen häufig auf wässrigen sauren, fluoridhaltigen Lösungen, für die dann der Fluorid-Anteil im Reiniger während des Durchsatzes der Serie an Bauteilen für ein einheitliches Glanzbild genau, ggf. unter Hinzudosierung von Inhibitoren, zu kontrollieren ist. Exemplarisch für den verfahrenstechnischen Aufwand kann hier auf die US 5,565,076 verwiesen werden, die ein besonderes Design einer fluoridsensitiven Glaselektrode für die zuverlässige Bestimmung des Fluoridgehaltes in sauren Reingerbädern bei der Behandlung von Aluminiumdosen zum Gegenstand hat.

[0003] Andere alkalische Reinigersysteme, die hervorragend geeignet sind, Öl- und Fettrückstände aus vorausgehenden Fertigungsschritten wie dem Tiefziehen von den Aluminiumoberflächen zu entfernen, basieren oftmals auf gesundheitlich oder umwelthygienisch problematischen Buildersubstanzen wie Boraten und/oder Phosphaten. Zudem können die alkalischen Builder ausgewählt aus Phosphaten, Boraten und/oder Silikaten Oberflächenstörungen bei der Lackierung verursachen, so dass wiederum eine verfahrenstechnisch anspruchsvolle Kontrolle der Zusammensetzung des Reinigerbades erforderlich ist. Nicht zuletzt gilt es auch bei alkalischen Reinigern die Beizwirkung genau einzustellen, um einen gleichbleibenden Glanzgrad bei kurzen Behandlungszeiten und hohen Durchsatzraten herbeizuführen und damit etwa bei der Dosenfertigung dafür Sorge zu tragen, dass ein geringer Ausschuss und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit gewährleistet ist.

[0004] Aus den zuvor genannten Anforderungen an einen Reinigungs- und Entfettungsschritt bei der Fertigung von aus dem Werkstoff Aluminium gefertigten Halbzeugen und Bauteilen und dem Stand der Technik ergibt sich, dass die bestehenden Verfahren dahingehend zu verbessern sind, dass in kurzen Behandlungszeiten eine nasschemische Reinigung und Entfettung einer Vielzahl von Halbzeugen oder Bauteilen möglich ist, in deren Folge zuverlässig hochglänzende Werkstoffoberflächen bereitgestellt werden, die, insoweit mit transparenten Lacken beschichtet, auch hohen ästhetischen Ansprüchen genügen und auf den Außenflächen keine Mattierungen aufweisen. Insbesondere soll ein Reiniger bereitgestellt werden, der in einem hinsichtlich Applikationstemperatur und -dauer breitem Anwendungsfenster ohne verfahrenstechnisch aufwändige Kontrolle von Badparametern konstant gute Eigenschaften hinsichtlich Reinigungsergebnis und Glanzgrad vermittelt, und dies auch in Hochdurchsatzprozessen wie der Dosenfertigung. Weiterhin soll die nasschemische Reinigung und Entfettung mit einer Zusammensetzung erfolgen können, die weitestgehend ökologisch unbedenklich ist und bei Anwendung aus arbeitshygienischer Sicht keine gesundheitliche Belastung für die mit der Durchführung und Kontrolle der Reinigung beauftragten Arbeiter hervorruft.

[0005] Die vorliegende Erfindung löst dieses Anforderungsprofil, indem ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen des Metalls Aluminium etabliert wird, bei dem die zu reinigende Aluminiumoberfläche mit einem alkalischen Reiniger in Kontakt gebracht wird, der einen pH-Wert von größer als 8,0 aufweist und neben Wasser

- a) mindestens einen alkalischen Builder,
- b) insgesamt mindestens 0,20 g/ kg an in Wasser gelösten Aluminaten berechnet als AlO_2 , und
- c) mindestens ein Tensid enthält.

[0006] Die den alkalischen Reiniger im Kontext der vorliegenden Erfindung kennzeichnenden Konzentrations- oder Mengenangaben beziehen sich jeweils immer, insoweit im Einzelfall nicht explizit anders definiert, auf die Gesamtzusammensetzung des alkalischen Reinigers.

[0007] Unter einem alkalischen Builder werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung alkalisch reagierende Verbindungen oder eine Mischung solcher Verbindungen bezeichnet, wobei zumindest eine alkalisch reagierende Verbindung in einer Konzentration von mindestens 1 mmol/kg Bestandteil des Builders sein muss, bei der die Alkalität hervorrufende Gleichgewichtsreaktion einen pK_B -Wert im Bereich von 3,0-6,0 aufweist. Gut geeignete Builder im Kontext

der vorliegenden Erfindung sind daher Carbonate, Borate, Silikate und/oder Phosphate sowie Mischungen dieser Verbindungen mit Hydroxiden.

[0008] Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist der alkalische Builder bevorzugt ausgewählt aus Alkalimetallcarbonaten und/oder Alkalimetallcarbonaten, besonders bevorzugt aus Alkalimetallcarbonaten und insbesondere bevorzugt aus Natriumcarbonat.

[0009] Um die bei der Metallbearbeitung üblicherweise eingesetzten Ziehöle und Fette gut von den zu reinigenden Bauteiloberflächen entfernen zu können, ist bevorzugt, wenn der Reiniger insgesamt mindestens 0,20 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,30 g/kg, insbesondere bevorzugt insgesamt mindestens 0,40 g/kg an Alkalimetallcarbonaten berechnet als COs enthält. Die Reinigung und Entfettung wird dabei auch durch das Anbeizen des Aluminiumgrundsubstrates unterstützt, jedoch sind hohe Beizraten auch bereits bei kurzen Behandlungszeiten für den Oberflächenglanz aufgrund der dann deutlich erhöhten erhöhten Oberflächenrauigkeit nachteilig. Um dem Mattieren der Aluminiumoberflächen vorzubeugen, werden erfindungsgemäß bevorzugt solche Reiniger eingesetzt deren Anteil an Alkalimetallcarbonaten insgesamt nicht mehr als 3,00 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 2,00 g/kg jeweils berechnet als COs beträgt.

[0010] Aus ähnlichen Erwägungen ist für die ausreichende Reinigung und ggf. auch Entfernung von Ziehölen und Fetten erforderlich, dass der pH-Wert des alkalischen Reinigers größer als 8,0 ist, vorzugsweise größer als 8,5. Jedoch um ein Überbeizen der im erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Aluminiumoberflächen möglichst ohne den Einsatz von Inhibitoren verhindern zu können, ist es bevorzugt, wenn der pH-Wert des alkalischen Reinigers nicht größer als 11,0, besonders bevorzugt nicht größer als 10,5 und insbesondere bevorzugt nicht größer als 10,0 ist.

[0011] Für eine ausreichende pH-Stabilität und gleichbleibende, aber nicht zu hohe Beizwirkung ist bevorzugt, wenn der alkalische Reiniger eine Gesamtalkalität in Punkten von mindestens 1,5, besonders bevorzugt von mindestens 1,8 aufweist, jedoch vorzugsweise keine Gesamtalkalität die 4,0 Punkte, besonders bevorzugt 3,0 Punkte, ganz besonders bevorzugt 2,4 Punkte überschreitet. Die Gesamtalkalität entspricht dabei dem Verbrauch an 0,1 N Salzsäure in Millilitern nach Titration eines mit 50 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) verdünnten Probevolumens von 10 ml des Reinigers bis zu einem pH-Wert von 3,6 bei einer Temperatur von 25 °C titriert.

[0012] Die freie Alkalität des alkalischen Reinigers in Punkten liegt für eine moderate Beizwirkung während des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise nicht oberhalb von 1,5, besonders bevorzugt nicht oberhalb von 1,0 und insbesondere bevorzugt nicht oberhalb von 0,8, jedoch vorzugsweise bei mindestens 0,2 Punkten, besonders bevorzugt bei 0,3 Punkten. Die freie Alkalität entspricht dabei dem Verbrauch an 0,1 N Salzsäure in Millilitern nach Titration eines mit 50 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) verdünnten Probevolumens von 10 ml des Reinigers bis zu einem pH-Wert von 3,6 bei einer Temperatur von 25 °C titriert

[0013] Wesentlich für die Bereitstellung einer glänzenden Oberfläche und den Erhalt des Glanzes während des Reinigungsvorgangs gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Anwesenheit der in Wasser gelösten Aluminate, die als komplexe Hydroxoaluminat-Ionen vorliegen. Als Quelle für die in Wasser gelösten Aluminate sind alle wasserlöslichen Aluminate geeignet, vorzugsweise Alkalimetallaluminaten, beispielsweise Natriumaluminat und/oder Kaliumaluminat, jedoch besonders bevorzugt Natriumaluminat.

[0014] Aufgrund der Aluminate erfolgt die Reinigung und Entfettung in dem alkalischen Medium sehr effizient und ohne Einbußen hinsichtlich der Glanzeigenschaften, da ein Überbeizen des Aluminiumsubstrates in Gegenwart der Aluminate verhindert wird. Hierfür ist erforderlich, dass insgesamt mindestens 0,20 g/kg an in Wasser gelösten Aluminaten enthalten sind, vorzugsweise insgesamt mindestens 0,40 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,60 g/kg jeweils berechnet als AlO_2 . Deutlich höhere Gehalte an Aluminaten können im Reiniger realisiert werden, ohne Einbuße an Performanz, insbesondere ohne Glanzverlust, jedoch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sollte der Gehalt an in Wasser gelösten Aluminaten beschränkt werden und vorzugsweise sind daher insgesamt weniger als 4,00 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt weniger als 3,00 g/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 2,00 g/kg an in Wasser gelösten Aluminaten berechnet als AlO_2 im alkalischen Reiniger enthalten. Insgesamt ergibt sich ein breites Anwendungsfenster hinsichtlich des Gehaltes an in Wasser gelösten Aluminaten, was einen hohen verfahrenstechnischen Spielraum eröffnet.

[0015] Notwendig für eine gute Reinigungs- und Entfettungsleistung ist die Anwesenheit mindestens eines Tensides. Geeignet sind grundsätzlich sämtliche im Stand der Technik bekannten oberflächenaktiven Substanzen, die in der Lage sind, unpolare Bestandteile in einer kontinuierlichen wässrigen Phase zu emulgieren. Hierzu gehören Aniontenside, wie die zuvor genannten Fettsäuren, aber insbesondere auch nichtionische Tenside (Niotenside). In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher im alkalischen Reiniger mindestens ein nichtionisches Tensid mit einem HLB-Wert oberhalb von 10,0, vorzugsweise oberhalb von 11,0, besonders bevorzugt oberhalb von 12,0 enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der HLB-Wert eine empirische Größe und berechnet sich wie folgt:

$$\text{HLB} = 20 \cdot (1 - M_L/M)$$

mit M_L : Molmasse der lipophilen Gruppe des Niotensids;
 M: Molmasse des Niotensids

[0016] Bevorzugte Niotenside mit einem HLB-Wert größer als 10,0 sind ausgewählt aus Alkylbenzylalkoxylaten mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, der wiederum vorzugsweise gesättigt ist, wobei die Alkylbenzylalkoxylate mindestens 6, aber nicht mehr als 14 Alkoxy-Einheiten aufweisen.

[0017] Ebenso geeignet, und insofern in gleichem Maße bevorzugt, sind Niotenside mit einem HLB-Wert größer als 10,0, die ausgewählt sind aus Fettalkoholalkoxylaten mit mindestens 8, jedoch nicht mehr als 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, der vorzugsweise gesättigt und besonders bevorzugt gesättigt und unverzweigt ist, die mindestens 10, aber nicht mehr als 30 Alkoxy-Einheiten aufweisen, wobei die Alkoxyeinheiten vorzugsweise jeweils ausgewählt sind aus Ethoxy- und/oder Propoxy-Einheiten.

[0018] Bei hohen Durchsatzraten von aus Aluminium gefertigten Halbzeugen und Bauteilen oder bei längerem Betrieb eines Reinigungsbades nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann aufgrund des dann erhöhten Eintrages von Aluminium-Ionen die Ausfällung von Aluminiumsalzen problematisch werden. Die mit den Ausfällungen auf den Halbzeugen und Bauteilen auftretenden mikrokristallinen Ablagerungen verschlechtern die Glanzeigenschaften der Aluminiumoberflächen und stellen zudem Oberflächendefekte mit potenziell ungenügender Haftung zu nachfolgend aufgetragten Lacksystemen dar. Um dem vorzubeugen, enthält der alkalische Reiniger vorzugsweise zusätzlich organische Komplexbildner, die wiederum vorzugsweise ausgewählt sind aus α -Hydroxycarbonsäuren, besonders bevorzugt ausgewählt sind aus α -Hydroxycarbonsäuren mit nicht mehr als drei Carboxyl-Gruppen, ganz besonders bevorzugt aus Zuckersäuren, insbesondere bevorzugt Aldonsäuren und Aldarsäuren, sowie besonders bevorzugt aus Zitronensäure und/oder Weinsäure. Für eine ausreichende Dosierung ist in der Regel vorteilhaft, wenn das molare Verhältnis von im Reiniger enthaltenen organischen Komplexbildnern zu Aluminaten im Bereich von 1 : 1 zu 1 : 10, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 2 zu 1 : 8 liegt.

[0019] Ein Vorteil des im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten alkalischen Reinigers besteht darin, dass er Fluorid-frei und ohne die Additivierung von Inhibitoren formuliert werden kann. Des Weiteren kann auf potenziell gesund- und umweltschädliche Buildersubstanzen wie Phosphate und/oder Borate verzichtet werden.

[0020] Erfindungsgemäß bevorzugt sind daher Verfahren, bei denen der alkalische Reiniger insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 10 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 oder an in Wasser gelösten Boraten berechnet als BOs oder an in Wasser gelösten Silikaten berechnet als SiO_4 enthält.

[0021] Erfindungsgemäß bevorzugt sind auch Verfahren, bei denen der alkalische Reiniger insgesamt weniger als 100 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 10 mg/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 1 mg/kg an in Wasser gelösten Fluoriden berechnet als Gesamtfluorid-Gehalt enthält. Der Gesamtanteil an Fluoriden (Gesamtfluorid-Gehalt) wird in einem TISAB gepufferten aliquoten Teil des alkalischen Reinigers mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode bei 20 °C bestimmt (TISAB: "Total Ionic Strength Adjustment Buffer"), wobei das volumenbezogene Mischungsverhältnis von Puffer zum aliquoten Teil des Reinigers 1 : 1 ist. Der TISAB Puffer wird hergestellt durch Auflösung von 58 g NaCl, 1 g Natriumcitrat und 50 ml Eisessig in 500 ml entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) und Einstellen eines pH-Wertes von 5,3 mittels 5 N NaOH sowie Auffüllen auf ein Gesamtvolumen von 1000 ml wiederum mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

[0022] Ebenso bevorzugt ist die Abwesenheit von sonst üblichen Korrosionsinhibitoren für Aluminium und daher, dass der alkalische Reiniger insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Benzoesäure und in Wasser gelösten Benzoaten berechnet als $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ oder an in Wasser gelösten organischen Verbindungen mit zumindest einem Stickstoff-haltigen Heterozyklen berechnet als N_3 enthält.

[0023] Das In-Kontakt-Bringen des alkalischen wässrigen Reinigers kann im erfindungsgemäße Verfahren mit allen im Stand der Technik etablierten Auftragsverfahren erfolgen, wobei das Tauchen, Fluten, Besprühen und Nebeln der Aluminiumoberflächen, insbesondere das Tauchen und das Besprühen, wobei die letztgenannte Applikationsart bei Hochdurchsatzprozessen wie der Dosenfertigung bevorzugt und etabliert ist. Die Kontaktzeiten liegen vorzugsweise im Bereich von 5 bis 180 Sekunden, üblicherweise und daher besonders bevorzugt bei weniger als 60 Sekunden, insbesondere bevorzugt bei 10 bis 30 Sekunden.

[0024] Das Temperaturintervall, bei dem das In-Kontakt-Bringen mit dem alkalischen wässrigen Reiniger erfolgt und eine Reinigung besonders effektiv vollzogen wird, liegt bei 30 bis 65 °C, besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C, insbesondere bevorzugt bei 45 bis 55°C jeweils als Temperatur des Reinigers beim In-Kontakt-Bringen.

[0025] Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Reinigung behandelten Oberflächen des Metalls Aluminium sind vorzugsweise die Oberflächen solcher Halbzeuge und Bauteile, die aus dem Werkstoff Aluminium gefertigt sind oder die eine Aluminiumplattierung aufweisen. Sowohl Aluminiumplattierungen als auch Aluminiumwerkstoffe, die Oberflächen

des Metalls Aluminium im Sinne der vorliegenden Erfindung bilden, bestehen zu mehr als 50 At.-%, vorzugsweise mehr als 80 At.-%, besonders bevorzugt mehr als 90 At.-% aus dem Metall Aluminium und es können somit auch Aluminiumlegierungen im erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt werden. Weitere Legierungsbestandteile können beispielsweise ausgewählt sein aus Mangan, Magnesium, Eisen, Kupfer, Zink, Chrom, Zirkonium und/oder Silizium. Ein besonders bevorzugter Aluminiumwerkstoff, der im erfindungsgemäßen Verfahren sehr zuverlässig gereinigt werden kann, ist die 3xxx Legierungsserie, insbesondere die 3004 Legierung, die speziell für die Herstellung von Getränkedosen zum Einsatz kommt.

[0026] Grundsätzlich können im erfindungsgemäßen Verfahren alle aus den vorgenannten Werkstoffen gefertigte Halbzeuge und Bauteile gereinigt und entfettet werden. Zu erwähnen sind hier besonders Flacherzeugnisse wie Bleche und aus diesen beispielsweise durch Tiefziehen geformte Halbzeuge, wie zum Beispiel einseitig offene Dosen. Jedoch eignet sich das Verfahren wie eingangs erwähnt in besonderem Maße für die Reinigung und Entfettung im Kontext der Serienfertigung einer Vielzahl von Halbzeugen und Bauteilen in hoher Durchsatzrate, so dass im Fokus der vorliegenden Erfindung die Reinigung und Entfettung von Dosenzylindern für die Herstellung von Getränke- oder Aerosoldosen steht, die somit das entsprechend bevorzugte Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt.

[0027] Im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt werden daher solche Oberflächen des Metalls Aluminium gereinigt und entfettet, die die Oberflächen einer Vielzahl von aus Aluminium und seinen Legierungen gefertigten Dosenzylindern darstellen.

[0028] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, die im besonderen Maße geeignet ist, in einem erfindungsgemäßen Verfahren als wässriger alkalischer Reiniger verwendet zu werden. Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung ist ein alkalischer Reiniger für Aluminiumoberflächen, der einen pH-Wert von größer als 8,0 und vorzugsweise nicht größer als 11,0 aufweist, enthaltend neben Wasser

- a) mindestens 0,20 g/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 3,00 g/kg an Alkalimetallcarbonaten berechnet als CO₃,
- b) mindestens 0,20 g/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 4,00 g/kg an in Wasser gelösten Aluminaten, vorzugsweise an Natriumaluminat, berechnet als AlO₂,
- c) mindestens ein Niotensid mit einem HLB-Wert größer als 10,0 und
- d) mindestens einen organischen Komplexbildner, der vorzugsweise ausgewählt ist aus

α - Hydroxycarbonsäuren, besonders bevorzugt ausgewählt sind aus

α - Hydroxycarbonsäuren mit nicht mehr als drei Carboxyl-Gruppen, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus Gluconsäure und/oder Zitronensäure.

[0029] Weitere bevorzugte Ausführungsformen des alkalischen Reinigers können analog zu denjenigen vorgenommen werden, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich des dort eingesetzten alkalischen Reinigers beschrieben wurden.

Beispiele:

[0030] Zur Veranschaulichung der Reinigungs- und Entfettungsleistung erfindungsgemäßer alkalischer Reiniger wurden aus Al3004 gefertigte einseitig offene Getränkedosen mit unterschiedlichen Rezepturen im Sprühverfahren gereinigt. Die Applikation der Reiniger erfolgte im Sprühen bei 1,0 bar. Nach der Spühapplikation des Reinigers wurden die Halbzeuge durch kurzes Eintauchen in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) von Rückständen des Reinigers befreit und nach dem Austauschen und Abblasen der Oberflächen der jeweilige Glanzgrad bestimmt. Für die Bestimmung des Glanzgrades wurde der Reflexionsgrad der jeweiligen Substratoberfläche gemessen und ins Verhältnis zum Reflexionsgrad einer mit einem Gemisch von n-Hexan/Ethanol (volumetrisch 1:1) entfetteten Oberfläche des jeweiligen Halbzeuges gesetzt. Aus der Tabelle 1 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt. Die erfindungsgemäße Anwendungslösung enthält als 1 Gew.-%ige Lösung des Reinigerkonzentrates (siehe B1, Tabelle 1) folgende Bestandteile:

Natriumaluminat	0,90 g/kg
Na ₂ CO ₃	0,47 g/kg
Niotenside (HLB-Wert 10-12)	0,26 g/kg
Natriumgluconat	0,26 g/kg
Zitronensäure	0,30 g/kg

Tab. 1

	Menge / Gew.-%	pH-Wert	Dauer / s	T / °C	Glanzgrad [#]	
5	B1	1,0	9,6	40	60	95
	B1	1,0	9,6	180	60	94
	B2	1,5	9,6	40	60	94
	B2	1,5	9,8	180	55	95
10	VB1	1,5	9,8	40	60	70
	VB1	1,5	9,8	180	60	20
	VB2	1,5	2,1	40	60	98
	VB2	1,5	2,1	180	60	50

15 # bestimmt bei einem Winkel von 60° mit Picogloss Model 503, Fa. Erichsen

B1/B2 erfindungsgemäße alkalische Reiniger auf Basis desselben Konzentrats

VB1 kommerzieller alkalischer Reiniger auf Basis von NaOH/Borat (Bonderite® C-AK 60036 der Fa. Henkel AG)

VB2 kommerzieller Fluorid-haltiger Reiniger auf Basis von H₂SO₄/HF (Bonderite® C-IC 740 E der Fa. Henkel AG)

20 Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur Reinigung von Oberflächen des Metalls Aluminium, bei dem die zu reinigende Aluminiumoberfläche mit einem alkalischen Reiniger in Kontakt gebracht wird, der einen pH-Wert von größer als 8,0 aufweist und neben Wasser
 - 30 a) mindestens einen alkalischen Builder,
 - b) insgesamt mindestens 0,20 g/ kg an in Wasser gelösten Aluminaten berechnet als AlO₂, und
 - c) mindestens ein Tensid enthält.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Builder des Reinigers ausgewählt ist aus Alkalimetallhydroxiden und/oder Alkalimetallcarbonaten, vorzugsweise aus Alkalimetallcarbonaten und besonders bevorzugt aus Natriumcarbonat.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Reiniger insgesamt mindestens 0,20 g/kg, vorzugsweise insgesamt mindestens 0,30 g/kg, ganz besonders bevorzugt insgesamt mindestens 0,40 g/kg, jedoch vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 3,00 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt nicht mehr als 2,00 g/kg an Alkalimetallcarbonaten berechnet als COs enthält.
- 45 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Reinigers größer als 8,5, jedoch vorzugsweise nicht größer als 11,0, besonders bevorzugt nicht größer als 10,5 und ganz besonders bevorzugt nicht größer als 10,0 ist.
- 50 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Quelle für die in Wasser gelösten Aluminate Alkalimetallaluminate, vorzugsweise Natriumaluminat, im alkalischen Reiniger enthalten sind.
- 55 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Reiniger insgesamt mindestens 0,40 g/kg, vorzugsweise insgesamt mindestens 0,60 g/kg, jedoch vorzugsweise insgesamt weniger als 4,00 g/kg, besonders bevorzugt insgesamt weniger als 3,00 g/kg, insbesondere bevorzugt weniger als 2,00 g/kg an in Wasser gelösten Aluminaten berechnet als AlO₂ enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine im alkalischen Reiniger enthaltene Tensid ausgewählt ist aus Niotensiden, vorzugsweise aus Niotensiden mit einem HLB-Wert größer als 10,0, besonders bevorzugt aus Alkylbenzylalkoxylaten mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, der vorzugsweise gesättigt ist, die mindestens 6, aber nicht mehr als 14 Alkoxy-Einheiten aufweisen, und/oder aus Fettalkoholalkoxylaten mit mindestens 8, jedoch nicht mehr als 16 Kohlenstoffatomen im

EP 4 484 611 A1

Alkylrest, der vorzugsweise gesättigt und besonders bevorzugt gesättigt und unverzweigt ist, die mindestens 10, aber nicht mehr als 30 Alkoxy-Einheiten aufweisen, wobei die Alkoxyeinheiten vorzugsweise jeweils ausgewählt sind aus Ethoxy- und/oder Propoxy-Einheiten.

- 5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Reiniger zusätzlich organische Komplexbildner enthält, die vorzugsweise ausgewählt sind aus α -Hydroxycarbonsäuren, besonders bevorzugt ausgewählt sind aus α -Hydroxycarbonsäuren mit nicht mehr als drei Carboxyl-Gruppen, ganz besonders bevorzugt aus Zuckersäuren, insbesondere Aldonsäuren und Aldarsäuren, sowie aus Zitronensäure und/oder Weinsäure.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von im alkalischen Reiniger enthaltenen organischen Komplexbildnern zu Aluminaten im Bereich von 1 : 1 zu 1 : 10, vorzugsweise im Bereich von 1 : 2 zu 1 : 8 liegt.
- 15 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Reiniger insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an in Wasser gelösten Phosphaten berechnet als PO_4 enthält.
- 20 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reiniger insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an in Wasser gelösten Boraten berechnet als BOs enthält.
- 25 12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Reiniger insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Benzoesäure und in Wasser gelösten Benzoaten berechnet als $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ enthält.
- 30 13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Reiniger insgesamt weniger als 100 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an in Wasser gelösten organischen Verbindungen mit zumindest einem Stickstoff-haltigen Heterozyklen berechnet als N_3 enthält.
- 35 14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche zur Reinigung und Entfettung von Oberflächen des Metalls Aluminium, die die Oberflächen einer Vielzahl von aus Aluminium gefertigten Dosenzyklern darstellen.
- 40 15. Alkalischer Reiniger für Aluminiumoberflächen, der einen pH-Wert von größer als 8,0 und vorzugsweise nicht größer als 11,0 aufweist, enthaltend neben Wasser
- a) mindestens 0,20 g/kg, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 3,00 g/kg an Alkalimetallcarbonaten berechnet als CO_3 ,
 - b) mindestens 0,20 g/kg, jedoch vorzugsweise weniger als 4,00 g/kg an in Wasser gelösten Aluminaten, vorzugsweise an Natriumaluminat, berechnet als AlO_2 ,
 - c) mindestens ein Niotensid mit einem HLB-Wert größer als 10,0 und
 - d) mindestens einen organischen Komplexbildner, der vorzugsweise ausgewählt ist aus α -Hydroxycarbonsäuren, besonders bevorzugt ausgewählt sind aus α -Hydroxycarbonsäuren mit nicht mehr als drei Carboxyl-Gruppen, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus Gluconsäure und/oder Zitronensäure.
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 18 2448

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2007/184997 A1 (HINO KAZUYA [JP] ET AL) 9. August 2007 (2007-08-09) * Beispiele 2, 3, 4, 6, 8 * * Comparative example 4 * * Absätze [0027], [0033] * -----	1-15	INV. C23G1/22 C11D11/00 C11D1/66 C11D3/04 C11D3/10 C11D3/20
X	US 4 762 638 A (DOLLMAN DAVID Y [US] ET AL) 9. August 1988 (1988-08-09) * Tabellen 2, 3 * * Beispiele C55-C58 * * Spalte 4, Zeile 22 - Zeile 31 * * Spalte 6, Zeile 25 - Zeile 57 * -----	1-15	ADD. C23G1/12
X	US 8 486 491 B2 (SATOHI HIROYUKI [JP]; WATANABE MASAKI [JP] ET AL.) 16. Juli 2013 (2013-07-16) * Tabelle 1 * * Beispiele 6, 9-14 * * Spalte 6, Zeile 57 - Zeile 60 * -----	1-15	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (IPC)
			C23G C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 6. Dezember 2023	Prüfer Fodor, Anna
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 23 18 2448

5 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.

06-12-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007184997 A1	09-08-2007	CN 1846015 A	11-10-2006
		EP 1690961 A1	16-08-2006
		JP 5051679 B2	17-10-2012
		JP 2005097726 A	14-04-2005
		US 2007184997 A1	09-08-2007
		WO 2005026411 A1	24-03-2005

US 4762638 A	09-08-1988	KEINE	

US 8486491 B2	16-07-2013	CN 101842516 A	22-09-2010
		EP 2213767 A1	04-08-2010
		JP 5520439 B2	11-06-2014
		JP 2009114472 A	28-05-2009
		KR 20100087350 A	04-08-2010
		MY 150578 A	30-01-2014
		TW 200927991 A	01-07-2009
		US 2010317260 A1	16-12-2010
WO 2009057435 A1	07-05-2009		

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5565076 A [0002]