

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 882000 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 882000

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C11D 3/04
C11D 7/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 28.04.1988

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.04.1988

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 31.10.1988

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.04.1987 DE P_3714451.0

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ulrich, Hannsjörg, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Westermann, Lothar, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Aine keraamisten pintojen korroosion estämiseksi.

Medel för förhindrande av korrosion på keramiska ytor.

Aine keraamisten pintojen korroosion estämiseksi

Keksintö koskee ainetta sulina ajuoksevista silikaateista koostuvien pintojen korroosion estämiseksi.

5 Tällaisiin pintoihin kuuluvat esimerkiksi emali-, porsliinin lasite- ja erityisesti lasipinnat.

On osoittautunut, että tällaiset silikaattipinnat kärsivät korroosiosta ennen kaikkea silloin, jos ne saatetaan toistuvasti kosketukseen pesu- ja puhdistusaineiden kanssa.

Tällaiset pesu- ja puhdistusaineet ovat tähän asti koostuneet etupäässä fosfaateista.

Pyrittäessä vähentämään fosfaattien käyttöä korvataan näissä aineissa fosfaatit lisääntyvässä määrin silikaateilla, joihin yhdistetään mahdollisesti voimakkaita kompleksinmuodostajia.

Tästä seuraa, että käytettäessä näitä uusia pesu- ja puhdistusaineita on havaittavissa yhä enemmän lasipintojen syöpymistä; tätä esiintyy silloinkin, jos luovutaan voimakkaiden kompleksinmuodostajien, kuten esimerkiksi alkyleenidifosfonihappojen, käytöstä.

Nyt on yllättävästi havaittu, että näitä korroosioilmiöitä voidaan suuressa määrin välttää aineella, joka sisältää fluoriyhdistettä, joka on vähintään niukka-liukoinen vesiväliaineeseen. Tällaisia fluoriyhdisteitä ovat esimerkiksi alkali- tai ammoniummonofluoridit tai alumiiniheksafluoridit tai tinatetrafluoridit. Erityisen hyvin tähän tarkoitukseen soveltuvat kuitenkin alkali- tai ammoniumsilikofluoridit tai alkali- tai ammoniumfluorifosfaatit, kuten $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_2F_2 tai NaPF_5 .

Keksinnön mukaiset aineet sisältävät edullisesti 0,1 - 5,0 paino-% fluoriyhdistettä ja lisäksi astianpesu- ja puhdistusaineiden tavanomaisia komponentteja.

Tällaisia komponentteja ovat yleensä builderit (pinta-aktiivisten aineiden toimintaa tehostavat aineet), kuten esimerkiksi alkalitrifosfaatit, nitrilotrietikkahappo (NTA), etyleenidiamiinitetraetikkahappo, fosfonikarboksyylimahapot, amidofosfonihapot jne., emäksiset kantajat, kuten esimerkiksi Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, NaOH ja Na_2CO_3 , tensidit, kuten esimerkiksi matalavaahtoiset eteeni- ja propeeniryhmiä sisältävät segmenttipolymeerit, aktiivista klooria sisältävät kantajat, kuten NaOCl , di- ja trikloori-isosyanuraatit, kloramiini T, kloorisulfonihapot, klooratut ortofosfaatit jne. Täyteaineet, kuten vesi Na_2SO_4 , SiO_2 jne. hajusteet ja väriaineet.

Keksinnön mukaiset aineet voivat sisältää näitä komponentteja yksittäin tai seoksina fluoriyhdisteiden kanssa.

Täten saatavat seokset sisältävät edullisesti builderiaineita tai emäksisiä kantajia yhteensä 30-95 paino-% sekä fluoriyhdisteitä 0,1-5,0 paino-%, edullisesti 0,5-2,0 paino-%, jolloin niiden määrä valitaan sillä tavalla, että mainitun seoksen fluoripitoisuus on vähintään 0,05 paino-%.

Koska tiedetään, että fluori tarttuu sulina juoksevista silikaateista - kuten erityisesti lasista - koostuviin pintoihin, ei ollut ammattimiehen aavistettavissa, vaan täysin yllättävää, että fluoriyhdisteet vaikuttavat tällaisiin pintoihin korroosiota estävästi, erityisesti vesiympäristössä, jossa pH on yli 7.

Kun keksinnön mukaisia aineita käytetään esimerkiksi astianpesu- tai puhdistusaineina, esiintyy vielä eräs tervetullut sivuvaikutus.

On nimittäin osoittautunut, että käytettäessä astianpesuaineita, jotka sisältävät suurina pitoisuuksina silikaatteja ja voimakkaita kompleksinmuodostajia tarttuu kokeen seinämien metallipinnoille ja ruokaväli-

neille vaihtelevan paksuisia kerrostumia, jotka näkyvät ensin sinivioletteina värillisinä kalvoina ja myöhemmin valkoisina - sameina, sinivivahteisina lujasti tarttuvina kerroksina. Nämä kerrokset voidaan poistaa vain
 5 vahvoilla hapoilla, kuten esimerkiksi väkevällä suolahapolla mekaanisesti hangaten.

Nyt on osoittautunut, että kuvatulaitset kerrostumat ja metallipintojen syöpyminen voidaan myös es-
 10 tää keksinnön mukaisilla aineilla, erityisesti sellaisilla, jotka sisältävät fluorifosfaatteja tai piifluorideja fluoriyhdisteenä.

US-patenttijulkaisussa 4 613 450 on jo esitetty viihjeitä tiettyjen fluoriyhdisteiden korroosiolta suo-
 jaavasta vaikutuksesta metallisissa vesiputkijohdoissa.

15 Esimerkki 1 (vertailuesimerkki)

Tavanomaiseen astianpesukoneeseen laitettiin peruskuormaksi 12 valkoista porsliinilautasta. Saman-
 aikaisesti lisättiin jaloteräksisiä veitsiä, haarukoita ja lusikoita, 12 kpl kutakin. Yläkoriin sijoitettiin
 20 lisäksi erilaisia lasia, kuten 6 kpl. Tällöin käytettiin seuraavia lasityyppejä:

- a) pikari "ROMA", valmistaja Schott-Zwiesel-Glaswerke AG
- b) Kölsch-olutlaseja, valmistaja VEBA-GLAS
- c) viinilasi "Alexandra", valmistaja Nachtmann

25 Lasien lasimassan koostumus, jota ei tunneta, oli erilainen, ja niiden pinnan muodot poikkesivat voimakkaasti toisistaan lasien valmistusmenetelmien ansiosta. Koneen sisältö pestiin 1000 kertaa ilman ruoka-epäpuhtauksia pehmennetyllä vedellä, jonka kovuus oli
 30 2 - 5^odH. käyttämällä pesukertaa kohden 30 g pesuainetta ja 3 ml huuhtelukirkastetta. Pesu tehtiin lämpötilassa 65^oC käyttäen 6,5 l vettä. Sisältöä kuivatettiin pesusyklien välissä 30 min kannen ollessa auki. Käytetyn pesyauneen koostumus oli seuraava (International Electro-
 35 chemical Commissionin normi):

50,00 paino-% natriumtripolyfosfaattia, osittain hydra-
toitua, noin 7 paino-% kidevettä
40,00 paino-% natriummetasilikaattia, vedetöntä
2,25 paino-% natriundikloori-isosyanyraattidihydraattia
(NaDCC)
2,00 paino-% natriumsulfaattia, vedetöntä

(Tensidinä käytettiin segmenttipolymeeriä, jota valmistaa BASF Wyandotte Corp. ja jota myydään kauppanimellä ^RPlurafac Ra 43).

Lasien ja metalliesineiden vauriot todettiin visuaalisesti tarkastelemalla 50, 125, 250, 375, 500, 750 ja 100 pesukerran jälkeen. Vauriot arvosteltiin käyttämällä arvostelutaulukkoa, jonka asteikko (arvosanojen väli 0,5 pistettä) mahdollistaa hyvän erottelemisen.
0 pistettä merkitsee tällöin vaurioitumattomia astioita, kun taas 3,5 pistettä merkitsee täydellistä korroosiota tai vaurioitumista.

Keskimääräiset korroosiotulokset on koottu taulukkoon I.

Taulukko I

Huuhtelukertojen määrä	Lasit			Ruokailuvälineet		
	Roma	Alexandra	Kölsch	Veitset	Lusikat	Haarukat
50	0,5	0	0	0	0	0
125	0,5	0	0,5	0	0	0
250	1,0	0,5	1,0	0	0	0
375	1,5	1,0	1,0	0	0	0
500	1,5	1,5	1,0	0	0	0,5
750	2,0	1,5	1,5	0,5	0	0,5
1000	2,5	1,5	2,0	1,0	0	1,5

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaiseen astianpesuaineeseen lisättiin 1 paino-% $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$:a (jolla korvattiin 1 paino-% Na_2SO_4 :a). Taulukko II osoittaa vaurioitumisen 1000 pesukerran aikana.

Taulukko II

Huuhtelukertojen määrä	Lasit			Ruokailuvälineet		
	Roma	Alexandra		Veitset	Lusikat	Haarukat
50	0	0	0	0	0	0
125	0	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0	0
375	0	0	0	0	0	0
500	0	0	0	0	0	0
750	0	0	0,5	0,5	0	0
1000	0,5	0	0,5	0,5	0	0

Esimerkkiin 1 verrattuna on havaittavissa selvä korroosionesto.

Esimerkki 3

Vähäfosfaattiseen astianpesuaineeseen, jolla oli koostumus (A)

15 paino-% natriumtripolyfosfaattia, osittain hydratoitua, 2 % kidevettä

60 paino-% natriummetasilikaattia, vedetöntä

2 paino-% NaDCC:tä

2 paino-% tensidiä

21 paino-% Na_2SO_4 :a, vedetöntä,

lisättiin 1 paino-%:n sijasta Na_2SO_4 :a 1 paino-%

Na_2F_6 :a (koostumus B). Näillä kahdella koostumuksella

saadut korrosiotulokset esitetään taulukossa III. Käytettäessä koostumusta A olivat koneen jaloteräsisäpin-

nat samoin kuin ruokailuvälineet muuttuneet siniviole-

teiksi 50 pesun jälkeen, 125 pesukerran jälkeen kerrostuma oli valkoisen samea, ja 750 pesukerran jälkeen kerrostuma oli niin voimakas, ettei ruokailuvälineitä voitu enää arvostella.

5

Taulukko III

Huuhte- luker- tojen määrä	Lasit						Ruokailuvälineet					
	Roma		Alexand- ra		Kölsch		Veitset		Lusi- kat		Haaru- kat	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
50	0	0	0	0	0,5	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0
125	0,5	0	0	0	0,5	0	1,5	0	1,5	0	1,5	0
250	1,5	0	0,5	0	1,0	0	1,5	0	1,5	0	1,5	0
375	1,5	0	1,0	0	1,5	0	2,0	0	1,5	0	2,0	0
500	2,0	0	1,0	0	2,0	0	2,5	0	2,5	0	2,5	0
750	2,5	0	2,5	0,5	2,0	0	e.m.	0	e.m.	0	e.m.	0
1000	2,5	0,5	2,5	0,5	2,0	0	e.m.	0	e.m.	0	e.m.	0,5

20

e.m. ei arvosteltavissa

Esimerkki 4

Koostumukseen C, joka sisälsi trifosfaatin sijasta hydroksietyleenidifosfonihappoa (HEDP) kompleksinmuodostajana, lisättiin 2 paino-% NaF:a (koostumus D). Korroosiotulokset esitetään taulukossa IV.

Koneenosissa ja osittain myös ruokailuvälineiden varsissa esiintyi koostumuksen C ollessa kyseessä noin 50 pesukerran jälkeen esimerkissä 3 kuvattuja värjäytymiä ja kerrostumia, jotka eivät kuitenkaan muodostuneet aivan niin voimakkaiksi.

Koostumuksen D yhteydessä näitä ilmiöitä ei esiintynyt. Noin 125 pesukerran jälkeen esiintyi koneen sisäpinnassa kuitenkin valkoisia, karheita raitoja, jotka eivät olleet poistettavissa.

35

Koostumukset:

	2 paino-% HEDP:ta	2 paino-% HEDP:tä
	60 paino-% Na_2SiO_3 :a	60 paino-% Na_2SiO_3 :a
	34 paino-% Na_2CO_3 :a	32 paino-% Na_2CO_3 :a
5	2 paino-% NaDCC:tä	2 paino-% NaDCC:tä
	2 paino-% tensidiä	2 paino-% tensidiä

Taulukko IV

10	Huuhtelu- kerto- jen määrä	Lasit						Ruokailuvälineet					
		Roma		Alexandra		Kölsch		Veitset		Lusi- kat		Haaru- kat	
		C	D	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D
	50	0	0	0	0	0,5	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0
15	125	0,5	0	0,5	0	0,5	0	2,0	0	1,0	0	1,0	0
	250	1,0	0	0,5	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0
	375	1,5	0	1,0	0	1,0	0	1,5	0	1,5	0	1,5	0
	500	1,5	0	1,0	0	1,5	0	1,5	0	1,5	0	1,5	0
	750	2,0	0	1,5	0	2,0	0	2,0	0	2,0	0	1,5	0
20	1000	2,5	0,5	2,0	0	2,5	0	2,0	0,5	2,0	0	2,0	0

Näissä kahdessa kokeessa saadut korroosiotu-
lokset tytkittiin 1000 pesukerran jälkeen rasterielektro-
mikroskoopilla kävttäen esimerkkilasina pikaria "Roma".
25 Jopa suurennussuhteella 10 000 oli vaurioituminen tuskin
nähtävissä olevaa, kun koostumukseen oli lisätty fluori-
ioneja.

Esimerkki 5

30 Toimitettiin muuten esimerkin 4 mukaisesti,
mutta lisättiin koostumukseen D NaF:n sijasta $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$:a.
Astioiden vaurioituminen oli käytännöllisesti katsoen
vertailukelpoista koostumuksella D saatujen tulosten
kanssa. Koneen metallisisuksessa ei kuitenkaan ollut
35 havaittavissa valkoisia raitoja tuhannenkaan pesuker-
ran jälkeen.

Esimerkki 6

Käytettiin ensinnäkin astianpesuainetta, jonka koostumus oli E.

- 40 paino-% kiteista alkalikerrossilikaattia
 5 25 paino-% vedetöntä soodaa
 28,75 paino-% vedetöntä natriumsulfaattia
 1,9 paino-% maleiinihappoanhydridimetyleenivinyyliesteriä, jauhemaista (92 % vaikuttavaa ainetta)
 10 2,25 paino-% natriumdikloori-isosyanuraattihydraattia
 2 paino-% tensidiä

ja toiseksi astianpesuainetta, jolla oli koostumus F, joka vastasi oleellisilta osiltaan koostumusta E, jossa oli kuitenkin korvattu 2 paino-% soodaa 2 paino-%:lla $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$:a.

Tämän vertailun tulokset on koottu taulukkoon V.

Taulukko V

Huuhte- lukerto- jen määrä	Lasit						Ruokailuvälineet					
	Roma		Alexand- ra		Kölsch		Veitset		Lusi- kat		Haarukat	
	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F
20												
25	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	250	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	375	0,5	0	0	0,5	0	0,5	0	0	0	0,5	0
	500	0,5	0	0	0,5	0	0,5	0	0	0	0,5	0
30	750	0,5	0	0,5	0	0,5	1,0	0	0	0	0,5	0
	1000	1,5	0	0,5	0	0,5	1,0	0	0	0	0,5	0

Käy selvästi ilmi, että jopa heikosti syövyttävän, kerrossilikaattipohjaisen koostumuksen E yhteydessä voidaan kokonaiskorroosioon vaikuttaa positiivisesti käyttämällä samanaikaisesti hydrolysoituvia fluori-ioneja sisältävää fluoriyhdistettä.

Patenttivaatimukset:

astianpesuaine

1. Aine sulina juoksevista silikaateista koostu-
vien pintojen korroosion estämiseksi, t u n n e t t u
5 siitä, että se sisältää fluoriyhdistettä, joka on vähin-
tään niukkaliukoista vesiväliaineeseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, t u n-
n e t t u siitä, että se sisältää alkali- tai ammonium-
monofluoridia tai alkali- tai ammoniumalumiiniheksafluo-
10 ridia tai tinatetrafluoridia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, t u n-
n e t t u siitä, että se sisältää alkali- tai ammonium-
fluorifosfaatteja tai alkali- tai ammoniumpiiheksafluo-
rideja.

15 4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen
aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,1-5,0
paino-% fluoriyhdistettä ja lisäksi astianpesu- ja puh-
distusaineissa tavanomaisia komponentteja.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen aine, t u n-
20 n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi tavanomaisia
builderiaineita, emäksisiä kantajia, tensidejä, aktii-
visen kloorin kantajia, täyteaineita, hajusteita ja vä-
riaineita joko yksinään tai keskenään sekoitettuna.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen aine, t u n-
25 n e t t u siitä, että se sisältää builderiaineita ja
emäksisiä kantajia yhteensä 30 - 95 paino-% ja fluoriyh-
distettä 0,1 - 5,0 paino-%.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen aine, t u n-
n e t t u siitä, että se sisältää 0,5 - 2,0 paino-%
30 fluoriyhdistettä, jonka määrä valitaan sillä tavalla,
että koko seoksen fluoripitoisuus on vähintään 0,05 pai-
no-%.

TUTKIMUSRAPORTTI

[Handwritten signature]