PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/30558
C23C 22/34, C23G 1/10	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1996 (03.10.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01137

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1996 (15.03.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 10 825.6 24. März 1995 (24.03.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ROSSMAIER, Henry [DE/DE]; Bonner Strasse 37, D-40589 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CORROSION PROTECTIVE CLEANING AGENT FOR TIN-PLATED STEEL

(54) Bezeichnung: KORROSIONSSCHÜTZENDER REINIGER FÜR VERZINNTEN STAHL

(57) Abstract

The invention concerns an aqueous corrosion-protective cleaning solution for tin-plated steel, in particular for tin-plated steel cans, the solution containing complex fluorides of the elements boron, titanium, zirconium and/or hafnium, non-ionic surfactants and corrosion inhibitors and having a pH within the range 3 to 6. The invention also concerns an aqueous concentrate for preparing the solution by dilution with water and a method of cleaning tin-plated steel cans using the solution.

(57) Zusammenfassung

Wäßrige, korrosionsschützende Reinigungslösung für verzinnten Stahl, insbesondere Weißblechdosen, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium, nichtionische Tenside sowie Korrosionsinhibitoren enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweist. Wäßriges Konzentrat zum Zubereiten dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser sowie Reinigungsverfahren für Weißblechdosen unter Verwendung dieser Lösung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

"Korrosionsschützender Reiniger für verzinnten Stahl"

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reinigung und des Korrosionsschutzes von verzinntem Stahl, insbesondere von Nahrungsmittel- oder Getränkedosen aus diesem Material, sogenannten Weißblechdosen, im Verfahrensgang der Dosenherstellung zwischen Dosenformung und Lackierung.

Weißblechdosen werden üblicherweise durch Vorverformung, Tiefziehen und Glätten hergestellt. Sie besitzen eine wünschenswerte metallisch glänzende Oberfläche, so daß sie nach einer Überzugsbehandlung mit einem klaren oder opaken organischen Lack oder Bedrucken der äußeren Oberfläche als attraktive Verpackung geeignet sind. Die Verfahrensabfolge bei der Herstellung von Weißblechdosen besteht üblicherweise im Abwickeln des mit einer Schutzölschicht versehenen Weißblechbandes vom Coil, im Aufbringen von Ziehschmiermitteln, in einer ersten vorläufigen Verformung zu einem Napf und im Tiefziehen und Glätten unter Ausbildung der endgültigen Form. Beim Zieh- und Glättvorgang werden gewöhnlich zusätzlich Kühlschmiermittel wie Wasser oder wäßrige Emulsionen, die den Tiefziehprozeß erleichtern, eingesetzt. Nach der Formung werden in einem Reinigungsprozeß die Reste der Schutzbeölung und der Ziehhilfsmittel sowie etwaiger Metallabrieb entfernt. Nach dem Reinigungsprozeß werden die Behälter durch eine oder mehrere Wasserspülstufen geführt und danach in

einem Trockenofen getrocknet. Anschließend erfolgt eine ein- oder mehrstufige Lackierung und eine dekorative Bedruckung der äußeren Oberfläche. Dabei muß die metallische Oberfläche derart beschaffen sein, daß der Lack eine ausreichende Haftung aufweist und einen zuverlässigen Korrosionsschutz bewirkt.

Bei der Herstellung derartiger Dosen stellt man jedoch fest, daß während oder vor der Trocknung Roststellen auftreten können, insbesondere wenn die Dosen mit einem sauren Medium (pH 3 - 5) gereinigt werden, in bestimmten Bereichen zu viel Wasser zurückgehalten wird oder wenn bei Stillstand der Produktionslinie die einzelnen Verfahrensstufen nicht rasch genug durchlaufen werden. Hierbei können Korrosionsstellen auftreten, die durch den Lack sichtbar sein können und die eine geringe Lackhaftung bewirken, so daß das in eine derartige Dose abgefüllte Produkt rasch ungenießbar wird.

Nach der Lehre der EP-B-161 667 läßt sich dieses Problem bei unverzinnten Stahldosen, sogenannten Schwarzblechdosen, dadurch lösen, daß die Dosen nach dem eigentlichen Reinigungsschritt mit einer wäßrigen korrosionsschützenden Lösung behandelt werden, die 10 bis 5 000 ppm Aluminiumionen, 10 bis 200 ppm Fluoridionen und bis 1 000 ppm Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon und/oder Hafnium enthält und die einen pH-Wert von 2 bis 5,5 aufweist.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, eine Behandlungslösung, ein Konzentrat zu deren Herstellung und ein Behandlungsverfahren zur Verfügung zu stellen, mit denen Weißblechdosen in einem einzigen Behandlungsschritt gleichzeitig gereinigt und mit einer korrosionsgeschützten Oberfläche versehen werden, so daß eine Korrosion der Oberfläche vor der Lackierung verhindert und eine gute Lackhaftung bewirkt werden.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung eine wäßrige Reinigungslösung für verzinnten Stahl, die

100 bis 400 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
100 bis 2000 ppm nichtionische Tenside,
100 bis 1000 ppm Korrosionsinhibitor

und als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweist.

Dabei sind für die einzelnen Wirkstoffe die folgenden Konzentrationsbereiche besonders bevorzugt:
150 bis 300 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
300 bis 1000 ppm nichtionische Tenside
150 bis 500 ppm Korrosionsinhibitor.

Es hat sich als positiv erwiesen, der Reinigungslösung zusätzlich Aluminiumionen in einer Konzentration von etwa 50 bis 300 ppm, vorzugsweise etwa 80 bis etwa 200 ppm zuzusetzen.

Als Quelle der Aluminiumionen wird vorzugsweise ein im angegebenen Konzentrationsbereich lösliches Aluminiumsalz verwendet. Hierfür ist beispielsweise das Nitrat und insbesondere das Sulfat geeignet, während aus korrosionstechnischen Gründen das Chlorid weniger bevorzugt ist.

Je nach Oberflächenzustand der Dosen vor der Reinigung kann es sich günstig auswirken, wenn die Reinigungslösung zusätzlich als weiteren Wirk- oder Hilfsstoff

200 bis 800 ppm eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt, enthält. Dabei ist die Hydroxycarbonsäure bzw. sind die Hydroxycarbonsäuren vorzugsweise ausgewählt aus ein- oder zweibasischen Hydroxycarbonsäuren mit 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 4 Hydroxylgruppen. Gluconsäure ist besonders bevorzugt. Dabei ist es unwesentlich, ob die Säuren als solche oder in Form ihrer im angegebenen Konzentrationsbereich löslichen, Salze insbesondere in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Bei dem pH-Wert der Reinigungslösung im Bereich von 3 bis 6 werden die Säuren je nach ihrer Säurekonstanten teilweise in ihrer Säureform und teilweise als Carboxylatanionen vorliegen.

Für die komplexen Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium gilt ebenfalls, daß sie in Form ihrer Säuren, beispielsweise der Tetrafluoroborsäure oder der Hexafluorosäuren von Titan, Zirkon und Hafnium, oder in Form von im angegebenen Konzentrationsbereich löslichen Salzen, beispielsweise den Alkalimetallsalzen, eingesetzt werden können. Da diese komplexen Fluoride Anionen starker Säuren darstellen, werden sie im pH-Bereich von 3 bis 6 weitgehend in ionischer Form vorliegen.

Besonders bevorzugt ist es, daß die Reinigungslösung komplexe Fluoride von Bor neben komplexen Fluoriden von mindestens einem der Metalle Titan, Zirkon und Hafnium, insbesondere von Zirkon, enthält. Besonders bevorzugt ist eine Reinigungslösung, die komplexe Fluoride von Bor und von Zirkon im Gewichtsverhältnis zwischen 4 : 1 und 1 : 1, insbesondere im Gewichtsverhältnis zwischen 3 : 1 und 1,5 : 1 enthält.

Als nichtionische Tenside sind solche Tenside oder Tensidmischungen bevorzugt, die einen Trübungspunkt unterhalb von etwa 40 bis etwa 45 °C besitzen. Hierdurch ist es möglich, die Reinigungslösung bei einer Arbeitstemperatur zwischen etwa 50 und etwa 70 °C im Spritzen anzuwenden, ohne daß eine zu starke und störende Schaumbildung auftritt. Als Tenside kommen insbesondere Ethoxylate und Ethoxylate-Propoxylate von Alkanolen mit etwa 10 bis etwa 18 C-Atomen in Betracht. Dabei können die Ethoxylate und/oder die Ethoxylate-Propoxylate auch endgruppenverschlossen sein und beispielsweise als Butylether vorliegen. Die Ethoxylate tragen vorzugsweise 4 bis 12 Ethylenoxidgruppen, insbesondere etwa 6 bis 10 Ethylenoxidgruppen, die Ethoxylate-Propoxalate tragen vorzugsweise 3 bis 7 Ethylenoxidgruppen und 2 bis 6 Propylenoxidgruppen, vorzugsweise 4 bis 6 Ethylenoxidgruppen und 3 bis 5 Propylenoxidgruppen. Als Alkanolkomponente kann eine reine Verbindung mit einer bestimmten C-Kettenlänge gewählt werden. Ökonomisch ist es jedoch attraktiver, auf Alkanole fettchemischen oder oleochemischen (Oxoalkohole) Ursprungs zurückzugreifen, in denen unterschiedliche Alkanole mit verschiedenen C-Kettenlängen vorliegen. Beispielsweise kommen als Alkanolkomponente Fettalkoholgemische mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen oder Oxoalkohole mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen in Betracht. Besonders bevorzugt ist eine Tensidmischung, die sowohl Alkanolethoxylate als auch Alkanolethoxylate-propoxylate enthält, beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 3 und 1 : 1.

Der Korrosionsinhibitor oder die Korrosionsinhibitoren können beispielsweise ausgewählt werden aus Mono-, Di- oder Triethanolamin, aromatischen Carbonsäuren, Pyridin- oder Pyrimidinderivaten und Diethylthioharnstoff. Von den Ethanolaminen ist aus toxikologischen Gründen (Vermeidung von Nitrosaminbildung) Triethanolamin besonders bevorzugt. Als aromatische Carbonsäuren kommen insbesondere

Benzoesäure und deren Substitutionsprodukte in Betracht. Beispiele hierfür sind Methylbenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren, Aminobenzoesäuren wie beispielsweise Anthranilsäure oder p-Aminobenzoesäure sowie Hydroxybenzoesäuren wie beispielsweise Salicylsäure. Für eine Verwendung der behandelten Dosen im Lebensmittelbereich sind Pyridin- oder Pyrimidinderivate sowie Diethylthioharnstoff weniger bevorzugt. Ein Beispiel einer einsetzbaren Inhibitorkombination ist eine Mischung von Triethanolamin und Benzoesäure, beispielsweise im Gewichtsverhältnis zwischen 3 : 1 und 1 : 3. Triethanolamin kann aber auch als einziger Korrosionsinhibitor eingesetzt werden.

Verwendet man beim Ansetzen der Reinigungslösung die komplexen Fluoride in Form ihrer Säuren, kann es erforderlich sein, durch Basenzugabe den pH-Wert auf den gewünschten Bereich zwischen etwa 3 und etwa 6, vorzugsweise zwischen etwa 4 und etwa 5, anzuheben. Hierfür sind basische Alkalimetallverbindungen wie beispielsweise Hydroxide oder Carbonate geeignet. Vorzugsweise verwendet man zur Einstellung des pH-Wertes jedoch Ammoniak.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung der vorstehend charakterisierten Reinigungslösung zur Reinigung, zum Korrosionsschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung auf Gegenständen aus verzinntem Stahl, insbesondere für Lebensmittel- oder Getränkedosen. Gegenüber der bisherigen Vorgehensweise hat dieses Verfahren den Vorteil, in einer einzigen Behandlungsstufe gleichzeitig eine Reinigung und einen temporären Korrosionsschutz zu erzielen. Der Korrosionsschutz verhindert eine Korrosion der Metalloberflächen vor der Lackierung, wie sie beispielsweise bei Anlagenstillständen eintreten könnte. Gleichzeitig werden die Lackhaftung und der Korrosionsschutz im lackierten Zustand verbessert, ohne daß hierfür nach der Reinigungsstufe eine weitere

Behandlungsstufe erforderlich ist. Nach der Behandlung mit der Reinigungslösung werden die Dosen üblicherweise mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend lackiert.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung, zum Korrosionsschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung von Gegenständen aus verzinntem Stahl, insbesondere von Lebensmittel- oder Getränkedosen, wobei man die Dosen mit der vorstehend beschriebenen Reinigungslösung für eine Zeitdauer zwischen etwa 30 und etwa 150 Sekunden bei einer Temperatur zwischen etwa 50 und etwa 70 °C behandelt. Die Behandlung kann dabei durch Bespritzen der Dosen mit der Reinigungslösung oder durch Eintauchen der Dosen in die Reinigungslösung erfolgen. Die Behandlung durch Bespritzen ist bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Reinigungslösung kann prinzipiell durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten vor Ort in den angegebenen Konzentrationsbereichen zubereitet werden. In der Technik ist es jedoch üblich, derartige Lösungen in Form wäßriger Konzentrate zu vertreiben, die vom Anwender vor Ort durch Verdünnen mit Wasser auf den erwünschten Konzentrationsbereich eingestellt werden können. Daher umfaßt die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein wäßriges Konzentrat, das, in Wasser mit einer Konzentration zwischen etwa 0,5 und etwa 2,5 Gew.-% angesetzt, die erfindungsgemäße Reinigungslösung ergibt. Dieses Konzentrat enthält neben Wasser oder einer wäßrigen Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe vorzugsweise

1 bis 4 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,

1 bis 20 Gew.-% nichtionische Tenside,

1 bis 10 Gew.-% Korrosionsinhibitor.

Vorzugsweise enthält das Konzentrat als Wirkstoffe

1,5 bis 3 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
0,5 bis 3 Gew.-% Aluminiumionen und
3 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside
1,5 bis 5 Gew.-% Korrosionsinhibitor.

Für ein aluminiumhaltiges Konzentrat ist es vorzuziehen, daß es als weitere Wirk- oder Hilfsstoffe 2 bis 8 Gew.-% eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt, enthält.

Für die bevorzugte Auswahl der einzelnen Komponenten gilt das vorstehend Ausgeführte. Zur Verbesserung der Herstellbarkeit des Konzentrats und zur Erhöhung von dessen Lagerfähigkeit ist es vorzuziehen, das es außer den eigentlichen Wirkstoffen noch einen oder mehrere Lösevermittler enthält, vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich zwischen etwa 1 und etwa 10 Gew.-% und insbesondere von etwa 3 bis etwa 7 Gew.-%. Als Lösevermittler kommen im Stand der Technik bekannte Stoffe in Betracht, wie beispielsweise Xylolsulfonate, Alkylphosphate (beispielsweise Triton^{R} H66, Union Carbide) und insbesondere Cumolsulfonat. Dabei können diese anionischen Lösevermittler vorzugsweise als Alkalimetallsalze, beispielsweise als Natrium- und/oder Kaliumsalze eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es wurde ein erfindungsgemäßes Reinigerkonzentrat mit folgender Zusammensetzung durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten in der angegebenen Reihenfolge hergestellt:

Wasser	70,8 Gew.-%
Fluoroborsäure	1,1 Gew.-%
Kaliumhexafluorozirkonat	0,7 Gew.-%
Aluminiumsulfat · 17 H_2O	12,4 Gew.-%
Natriumgluconat	3,3 Gew.-%
$C_{12/14}$-Fettalkohol x 5 Ethylenoxid x 4 Propylenoxid	3,7 Gew.-%
C_{12-15}-Oxoalkohol x 8 Ethylenoxid	1,2 Gew.-%
Na-Cumolsulfonat (40 %ige Lösung)	4,3 Gew.-%
Triethanolamin	2,5 Gew.-%

Aus diesem Konzentrat wurden mit verschiedenen Ansatzkonzentrationen wäßrige Reinigerlösungen mit einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5 hergestellt, mit denen durch Reste von Korrosionsschutzölen und von Tiefziehhilfsmitteln verschmutzte Weißblechdosen durch Bespritzen für verschiedene Zeiten bei einer Temperatur von 63 °C gereinigt wurden. Die Reinigungswirkung wurde durch visuelle Abschätzung der wasserbruchfreien Fläche (0 : keine Reinigung, 100 %: gute Reinigung) beurteilt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Reinigungswirkung des Konzentrats aus Beispiel 1 mit unterschiedlichen Ansatzkonzentrationen

Ansatzkonzentration (Gew.-%)	Spritzzeit (Sekunden)	% wasserbruchfreie Fläche außen / innen
0,7	45	60 - 65 / 100
	90	85 - 90 / 100
	60	75 / 100
0,9	45	75 / 85 - 90
	60	85 - 90 / 100
	90	100 / 100
1,2	45	90 / 100
	60	100 / 100

Beispiel 2

Zur Überprüfung der Korrosionsschutzwirkung wurden Konzentrate entsprechend Beispiel 1 hergestellt, wobei der Korrosionsinhibitor Triethanolamin weggelassen bzw. ganz oder teilweise substituiert wurde. Sich ergebende Differenzen der Zusammensetzung wurden durch Wasser ausgeglichen. Die Konzentrate wurden mit 1,2 Gew.-% in Wasser angesetzt und die anwendungsfertige Reinigerlösung mit einer Temperatur von 63 °C für 60 Sekunden auf Weißblechdosen aufgespritzt. Danach wurden die Dosen für 10 Minuten ohne Zwischenspülung in der Spritzkammer stehen gelassen. Die dabei auftretende Flugrostbildung wurde visuell nach einer Notenskala beurteilt: 6 =

sehr schlecht, 1 = sehr gut. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2: Korrosionsschutzwirkung

Korrosionsinhibitor im Konzentrat (Gew.-%)	Beurteilungsnote
ohne	6
2,5 Triethanolamin	3
0,83 Triethanolamin + 0,83 Benzoesäure	3,5
1,67 Triethanolamin + 1,67 Benzoesäure	2
1,67 Triethanolamin + 1,67 Benzoesäure + 0,8 Diethylthioharnstoff	1,5
2,5 Benzoesäure	3,5
1,5 Triethanolamin + 1,5 Salicylsäure	2

Beispiel 3

Zur Überprüfung der Langzeit-Korrosionsschutzwirkung im lackierten Zustand wurden Weißblechdosen mit unterschiedlichen Lösungen gereinigt, für jeweils 15 Sekunden mit Leitungswasser und mit vollentsalztem Wasser gespült, in einem Trockenschrank bei 170 °C getrocknet und einmal lackiert. (In der Praxis ist demgegenüber eine

zweifache Lackierung üblich.) Jeweils 288 derart behandelte Dosen wurden mit Coca Cola^{R} (Coke^{R}) gefüllt und für 4 Monate gelagert. Danach wurde die Zahl der durchgerosteten Dosen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3: Korrosionstest (je 288 Dosen mit Coca Cola^{R} gefüllt)

Reinigung*)	perforierte Dosen
Vergl. 1	40
Vergl. 2	20
Beisp. 1	14

*) Vergl. 1 nur Leitungswasser

Vergl. 2 kommerzieller alkalischer Spritzreiniger auf Basis NaOH, Gluconat, Niotensiden, Korrosionsinhibitor. Anwendung gemäß Betriebsanleitung.

Beisp. 1 Konzentrat aus Beispiel 1 in Wasser 1,2 gew.-%ig angesetzt, Temperatur 63 °C, pH 4,3, 60 Sekunden Spritzen

Beispiel 4

Es wurde ein erfindungsgemäßes Reinigerkonzentrat mit folgender Zusammensetzung durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten in der angegebenen Reihenfolge hergestellt:

Wasser	68,1 Gew.-%
Fluoroborsäure (49 %-ige Lösung)	1,1 Gew.-%
Kaliumhexafluorozirkonat	0,7 Gew.-%
Aluminiumsulfat · 18 H_2O	12,4 Gew.-%
Natriumgluconat	3,3 Gew.-%
$C_{12/14}$-Fettalkohol x 5 Ethylenoxid x 4 Propylenoxid	3,7 Gew.-%
$C_{12/14}$-Fettalkohol x 6 Ethylenoxid	1,2 Gew.-%
Na-Cumolsulfonat (40 %ige Lösung)	5,3 Gew.-%
Triethanolamin	4,2 Gew.-%

Aus diesem Konzentrat wurde eine 1,1 Gew.-%ige wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von 4,6 hergestellt. Mit dieser Lösung wurden Weißblechdosen durch Bespritzen bei 60 °C für eine Dauer von einer Minute gereinigt, danach für jeweils 15 Sekunden mit Leitungswasser und mit vollentsalztem Wasser gespült, in einem Trockenschrank bei 170 °C getrocknet und 2 mal lackiert. Anschließend wurde sowohl an der Seite als auch am Hals der Dosen ein Lackhaftungstext durchgeführt. Hierzu wurden die Dosen für 30 Minuten in eine siedende 1 %ige Spülmittellösung gelegt, mit Wasser gespült und getrocknet. Dann wurde ein Gitterschnitt angebracht, ein Scotch-Klebeband (Nr. 610) aufgeklebt und abgezogen. Bei einigen Proben wurde eine nahezu vollständige, in der Regel jedoch eine vollständige Lackhaftung gefunden.

Patentansprüche

1. Wäßrige Reinigungslösung für verzinnten Stahl, die

   100 bis 400 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
   100 bis 2000 ppm nichtionische Tenside,
   100 bis 1000 ppm Korrosionsinhibitor

   und als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweist.

2. Reinigungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

   150 bis 300 ppm komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
   50 bis 300 ppm Aluminiumionen und
   300 bis 1000 ppm nichtionische Tenside
   200 bis 700 ppm Korrosionsinhibitor

   enthält.

3. Reinigungslösung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Wirk- oder Hilfsstoffe enthält:

   200 bis 800 ppm eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt.

4. Reinigungslösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxycarbonsäure ausgewählt ist oder die Hydroxycarbonsäuren ausgewählt sind aus ein- oder zweibasischen Hydroxycarbonsäuren mit 6 C-Atomen und mindestens 4 Hydroxylgruppen.

5. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie komplexe Fluoride von Bor und von Zirkon im Gewichtsverhältnis zwischen 4 : 1 und 1 : 1 enthält.

6. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside ausgewählt sind aus Alkanolethoxylaten und Alkanolethoxylatpropoxylaten mit 10 bis 18 C-Atomen und 4 bis 12 Ethylenoxidgruppen im Falle von Alkanolethoxylaten und mit 3 bis 7 Ethylenoxidgruppen und 2 bis 6 Propylenoxidgruppen im Falle von Ethoxylatpropoxylaten.

7. Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsinhibitoren ausgewählt sind aus Mono-, Di- oder Triethanolamin, aromatischen Carbonsäuren, Pyridin- oder Pyrimidinderivaten und Diethylthioharnstoff.

8. Verwendung der Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Reinigung, zum Korrosionsschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung von Lebensmittel- oder Getränkedosen aus verzinntem Stahl.

9. Verfahren zur Reinigung, zum Korrosionschutz und/oder zur Verbesserung der Lackhaftung von Lebensmittel- oder Getränkedosen

aus verzinntem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dosen mit einer Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 für eine Zeitdauer zwischen 30 und 150 Sekunden bei einer Temperatur zwischen 50 und 70 °C durch Besprühen der Dosen mit der Reinigungslösung oder durch Eintauchen der Dosen in die Reinigungslösung behandelt.

10. Wäßriges Konzentrat zum Bereiten der Reinigungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch Verdünnen mit Wasser, das

1 bis 4 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
1 bis 20 Gew-% nichtionische Tenside,
1 bis 10 Gew.-% ppm Korrosionsinhibitor

und als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- oder Hilfsstoffe enthält.

11. Wäßriges Konzentrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es

1,5 bis 3 Gew.-% komplexe Fluoride der Elemente Bor, Titan, Zirkon und/oder Hafnium,
0,5 bis 2 Gew.-% Aluminiumionen und
3 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside
1,5 bis 5 Gew.-% Korrosionsinhibitor

enthält.

12. Wäßriges Konzentrat nach einem oder beiden der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Wirk- oder Hilfsstoffe enthält:

2 bis 8 Gew.-% eine oder mehrere ein-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt.

13. Wäßriges Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

1 bis 10 Gew.-% eines Lösevermittlers enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No
PCT/EP 96/01137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C22/34 C23G1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 391 239 (BOULOS MERVET S) 21 February 1995 see column 7, line 19-31; claims 1-6 ---	1-4, 10-12
X	US,A,4 370 177 (FRELIN FRANK J ET AL) 25 January 1983 see column 7, line 30-35; claims 1-20; examples 1-7 ---	1,3-5, 10,12
X	US,A,4 313 769 (FRELIN FRANK J ET AL) 2 February 1982 see claims 1-17,26; examples 44-47 --- -/--	1,3-5, 10,12

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 July 1996	25. 07. 96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	TORFS, F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 96/01137

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	METAL FINISHING, vol.78, no.7, 1 July 1980, HACKENSACK, NJ US page 78, XP002008018 ANONYMUS 'Tarnish remover for Pb and Sn/Pb' ---	1,8,9
A	DE,A,24 12 134 (KENVERT INT CORP) 3 October 1974 ---	
A	US,A,4 496 404 (KING PETER F) 29 January 1985 cited in the application & EP,A,0 161 667 -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int: ional Application No
PCT/EP 96/01137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-5391239	21-02-95	AU-B-	8089594	23-05-95
		WO-A-	9512694	11-05-95
		ZA-A-	9408358	26-06-95
US-A-4370177	25-01-83	US-A-	4313769	02-02-82
		AU-B-	543720	02-05-85
		AU-B-	6584780	02-07-81
		CA-A-	1174945	25-09-84
		EP-A-	0032306	22-07-81
US-A-4313769	02-02-82	AU-B-	543720	02-05-85
		AU-B-	6584780	02-07-81
		CA-A-	1174945	25-09-84
		EP-A-	0032306	22-07-81
		US-A-	4370177	25-01-83
DE-A-2412134	03-10-74	US-A-	3888778	10-06-75
		CA-A-	1020067	01-11-77
		GB-A-	1453886	27-10-76
		JP-C-	1135999	28-02-83
		JP-A-	49122434	22-11-74
		JP-B-	57025636	31-05-82
US-A-4496404	29-01-85	AU-B-	576574	01-09-88
		AU-B-	4223085	21-11-85
		CA-A-	1264538	23-01-90
		DE-A-	3517280	28-11-85
		DE-A-	3565863	01-12-88
		EP-A-	0161667	21-11-85
		GB-A,B	2158845	20-11-85
		JP-C-	1843690	12-05-94
		JP-A-	60255986	17-12-85
		US-A-	4617068	14-10-86
EP-A-0161667	21-11-85	US-A-	4496404	29-01-85
		AU-B-	576574	01-09-88
		AU-B-	4223085	21-11-85
		CA-A-	1264538	23-01-90
		DE-A-	3517280	28-11-85
		DE-A-	3565863	01-12-88

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

'formation on patent family members

International Application No
PC., EP 96/01137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0161667		GB-A,B	2158845	20-11-85
		JP-C-	1843690	12-05-94
		JP-A-	60255986	17-12-85
		US-A-	4617068	14-10-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ..onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01137

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C22/34 C23G1/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C C23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 391 239 (BOULOS MERVET S) 21. Februar 1995 siehe Spalte 7, Zeile 19-31; Ansprüche 1-6 ---	1-4, 10-12
X	US,A,4 370 177 (FRELIN FRANK J ET AL) 25. Januar 1983 siehe Spalte 7, Zeile 30-35; Ansprüche 1-20; Beispiele 1-7 ---	1,3-5, 10,12
X	US,A,4 313 769 (FRELIN FRANK J ET AL) 2. Februar 1982 siehe Ansprüche 1-17,26; Beispiele 44-47 --- -/--	1,3-5, 10,12

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juli 1996	25. 07. 96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** TORFS, F

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01137

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	METAL FINISHING, Bd.78, Nr.7, 1. Juli 1980, HACKENSACK, NJ US Seite 78, XP002008018 ANONYMUS 'Tarnish remover for Pb and Sn/Pb' ---	1,8,9
A	DE,A,24 12 134 (KENVERT INT CORP) 3. Oktober 1974 ---	
A	US,A,4 496 404 (KING PETER F) 29. Januar 1985 in der Anmeldung erwähnt & EP,A,0 161 667 -----	

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-5391239	21-02-95	AU-B-	8089594	23-05-95
		WO-A-	9512694	11-05-95
		ZA-A-	9408358	26-06-95
US-A-4370177	25-01-83	US-A-	4313769	02-02-82
		AU-B-	543720	02-05-85
		AU-B-	6584780	02-07-81
		CA-A-	1174945	25-09-84
		EP-A-	0032306	22-07-81
US-A-4313769	02-02-82	AU-B-	543720	02-05-85
		AU-B-	6584780	02-07-81
		CA-A-	1174945	25-09-84
		EP-A-	0032306	22-07-81
		US-A-	4370177	25-01-83
DE-A-2412134	03-10-74	US-A-	3888778	10-06-75
		CA-A-	1020067	01-11-77
		GB-A-	1453886	27-10-76
		JP-C-	1135999	28-02-83
		JP-A-	49122434	22-11-74
		JP-B-	57025636	31-05-82
US-A-4496404	29-01-85	AU-B-	576574	01-09-88
		AU-B-	4223085	21-11-85
		CA-A-	1264538	23-01-90
		DE-A-	3517280	28-11-85
		DE-A-	3565863	01-12-88
		EP-A-	0161667	21-11-85
		GB-A,B	2158845	20-11-85
		JP-C-	1843690	12-05-94
		JP-A-	60255986	17-12-85
		US-A-	4617068	14-10-86
EP-A-0161667	21-11-85	US-A-	4496404	29-01-85
		AU-B-	576574	01-09-88
		AU-B-	4223085	21-11-85
		CA-A-	1264538	23-01-90
		DE-A-	3517280	28-11-85
		DE-A-	3565863	01-12-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0161667		GB-A,B	2158845	20-11-85
		JP-C-	1843690	12-05-94
		JP-A-	60255986	17-12-85
		US-A-	4617068	14-10-86