



(11) **EP 4 491 701 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.01.2025 Patentblatt 2025/03

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/39 (2006.01) **C11D 7/10** (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01) **C23G 1/24** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **24184565.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/3947; C11D 7/10; C23G 1/08; C23G 1/086;
C23G 1/24; C11D 2111/16

(22) Anmeldetag: **26.06.2024**

(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:
GE KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Henkel, Benedikt**
19306 Neustadt-Glewe (DE)
• **Pohl, Alexander**
19306 Neustadt-Glewe (DE)

(30) Priorität: **28.06.2023 AT 505132023**

(74) Vertreter: **KLIMENT & HENHAPEL**
Patentanwälte OG
Gonzagagasse 15/2
1010 Wien (AT)

(71) Anmelder: **Henkel BET Holding GmbH**
3830 Waidhofen an der Thaya (AT)

(54) **REINIGUNGSLÖSUNG SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

(57) Die Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungs-
lösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, enthaltend
zumindest einen Komplexbildner, um Eisen(II)-Ionen un-
d/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren, wobei die Rei-
nigungslösung weiterhin enthält:
- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest
eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäu-

re ist;
- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine
Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

Außerdem werden im Rahmen der Erfindung Ver-
wendungen der erfindungsgemäßen Reinigungslösung
sowie Verfahren zur Herstellung einer solchen Reini-
gungslösung angegeben.

EP 4 491 701 A1

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, die sich auf medienberührten Oberflächen von korrosionsbeständigen, nichtrostenden Stählen bilden können, wobei die wässrige Reinigungslösung zumindest einen Komplexbildner, um Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren, enthält. Außerdem werden im Rahmen der Erfindung Verwendungen der erfindungsgemäßen Reinigungslösung sowie Verfahren zur Herstellung einer solchen Reinigungslösung angegeben.

STAND DER TECHNIK

[0002] Korrosionsbeständige, nichtrostende Stähle, die beispielsweise mit einem hohen Anteil von zumindest 11,5% Chrom legiert sind, können im Einsatz nach Kontakt mit bestimmten Medien, insbesondere mit heißen Reinwässern und/oder mit Reindampf, nach einer gewissen Betriebszeit dennoch korrodieren. Die sich dabei bildenden Korrosionsprodukte werden als "Rouging" bezeichnet.

[0003] Insbesondere bei Produktionsanlagen beispielsweise in der pharmazeutischen Industrie, der Bioprozessindustrie sowie der Halbleiterindustrie, als auch bei Anlagen oder Produkten der Medizintechnik, die laufend wiederkehrend mittels Heißdampf und/oder mit Hilfe spezieller Chemikalien sterilisiert werden müssen, können sich je nach Anwendungsfall nach einer gewissen Betriebsdauer, beispielsweise nach einigen Monaten oder Jahren, auch auf medienberührten Oberflächen an sich korrosionsbeständiger, nichtrostender Stähle Korrosionsprodukte in Form von Rouging-Belägen bilden, die regelmäßig entfernt werden müssen.

[0004] Insbesondere Reinstwasser in WFI (englisch: "Water for Injection")-Qualität, das in den vorgenannten Pharma-, Bioprozess-, Halbleiter- und/oder Medizintechnikanlagen eingesetzt wird, verhält sich gegenüber Edelstahloberflächen von Rohrleitungen und Behältern sehr aggressiv. Die damit einhergehenden Korrosionseffekte bzw. Rouging-Beläge, die sich an den Medienberührten Oberflächen solcher Anlagen oder Anlagenteile zeigen, werden noch weiter verstärkt, wenn entgaste, erwärmte Reinstwasserqualitäten oder damit erzeugter Reinstdampf in solchen Anlagen befördert werden.

[0005] Je nach ihrer Beschaffenheit und Färbung können solche Rouging-Beläge gemäß der von der American Society of Mechanical Engineers (kurz: ASME) erstellten Richtlinie für Bioprocessing Equipment (BPE) in die folgenden Rouge-Klassen 1, 2 oder 3 unterteilt werden (siehe ASME BPE Guideline, Appendix D):

- Rouge-Klasse 1: Die partikelförmigen Rouging-Beläge bestehen aus diversen Eisenoxiden, vorwie-

gend Hämatit (Fe_2O_3) mit geringen Anteilen an Fe(II)-Oxiden oder -Hydroxiden, und sind leichter durch Abwischen entfernbar als andere Beläge. Solche Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 1 sind überwiegend orange, orange-rot oder braun gefärbt.

- Rouge-Klasse 2: Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 2 bestehen hauptsächlich aus Eisen(III)-oxid, Hämatit (Fe_2O_3), sowie Chrom- und/oder Nickeloxiden und Kohlenstoff, kommen meist sowohl in partikulärer, als auch in oberflächengebundener Form vor, und sind nur teilweise abwischbar. Das Farbspektrum solcher Rouging-Beläge reicht von Orangerot über Blau und Lila bis hin zu Grau. Zur Entfernung von Rouging-Belägen gemäß Rouge-Klasse 2 ist der Einsatz von geeigneten Reinigungskemikalien erforderlich.

- Rouge-Klasse 3: Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 3 bestehen hauptsächlich aus Eisen(II,III)-oxid, Magnetit bzw. Fe_3O_4 , und kommen als oberflächengebundene Schichten vor, die nicht mehr abwischbar sind. Insbesondere bei Einsatz in Reindampfsystemen bis 180°C können sich sehr feste, geschlossene rote bis blauschwarze Oxid-Schichten ausbilden. Derartige besonders stabile Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 3, die Eisen(II,III)-oxid enthalten, können meist nur durch herkömmliche Ätzverfahren entfernt werden, wobei die darunter liegende Stahloberfläche dabei beschädigt bzw. aufgeraut wird. Besonders nachteilig ist dies bei elektropolierten Oberflächen, da sich Rouging-Beläge auf mittels Ätzverfahren aufgerauten Oberflächen besonders rasch wieder ausbilden können.

[0006] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, scheint sich beim Rouging offenbar die medienberührte korrosionsbeständige Stahloberflächenschicht von einer Chromoxid-reichen Passivschicht in eine Eisenoxid-reiche Rougingschicht umzuwandeln, wobei dieser Vorgang als "Rouge-Inversion" bezeichnet wird. Die sich bildenden Rouging-Beläge sind also ein flächiger Korrosionseffekt, wobei die zuvor intakte, Chrom-Oxid reiche Passivschicht einer korrosionsbeständigen Stahloberfläche aufgrund der Umgebungsbedingungen, wie beispielsweise durch Kontakt mit heißem Reinwasser lokal beginnend kollabiert und es damit zu einer verstärkten Eisenoxidbildung als Korrosionseffekt auf der Stahloberfläche kommt.

[0007] Zudem können sich Rougingpartikel durch Strömungsvorgänge von ihrem ursprünglichen Entstehungsort ablösen und an andere Stellen innerhalb einer Produktionsanlage transportiert und dort erneut abgelagert werden.

[0008] Aus dem Stand der Technik sind bereits unterschiedliche Reinigungsmittel zum Entfernen von Rouging-Belägen bekannt.

[0009] Beispielsweise ist aus der Druckschrift EP 3 269 844 A1 eine wässrige Reinigungslösung aus mehreren Komponenten zum Entfernen von sogenannten Blackingbelägen auf entsprechend medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle bekannt. Unter dem gewählten Begriff "Blackingbeläge" werden hartnäckig anhaftende Magnetitschichten verstanden, die dunkel gefärbt sind und damit Rouging-Belägen der Rouge-Klasse 3 entsprechen. Die vorgeschlagene Reinigungslösung besteht unter anderem aus einer organischen Säure in Form einer gesättigten Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, wobei vorzugsweise Oxalsäure eingesetzt wird, weiters einem Oxidationsmittel, das vorzugsweise Wasserstoffperoxid ist, sowie einem anorganischen Fluorid, insbesondere Ammoniumbifluorid.

[0010] Nachteilig an der aus EP 3 269 844 A1 bekanntgewordenen Reinigungslösung ist jedoch, dass die sich beim Reinigungsvorgang insbesondere beim Einsatz von Oxalsäure bildenden Kalzium- und Magnesium-Salze schwer löslich sind. Bei der Reinigung von Dampfsystemen mit dieser Reinigungslösung ist daher ein vorgeschalteter, zusätzlicher Entkalkungsschritt der zu reinigenden Produktionsanlage mit Salpetersäure erforderlich, was allerdings aufwändig ist. Weiters ist bei der aus EP 3 269 844 A1 bekanntgewordenen Reinigungslösung von Nachteil, dass durch die Verwendung von Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, insbesondere von Oxalsäure, in Kombination mit einem anorganischen Fluorid, insbesondere Ammoniumbifluorid, das bei den herrschenden niedrigen pH-Werten von weniger als 2 ($\text{pH} < 2$) zerfällt, eine Beizlösung bereitgestellt wird, die in unerwünschter Weise damit behandelte Edelstahloberflächen ätzt. Die Neubildung von Rouging-Belägen auf mittels Ätzverfahren aufgerauten Stahloberflächen wird somit beschleunigt. Außerdem ist diese Reinigungslösung nur für den einmaligen Einsatz geeignet und kann nach Entfernung der Korrosionsschicht nicht wiederverwendet werden. Die Entsorgung der verunreinigten Beizlösung ist jedoch teuer und aus Umweltschutzgründen problematisch.

[0011] Die Druckschrift WO 2008/119533 A1 betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Korrosionsschichten, das als Derouginglösung verwendet werden kann. Der Korrosionsentferner enthält sowohl einen biologischen Komplexbildner, als auch ein Puffersystem mit einer organischen Säure, die so zusammengemischt werden, dass der pH-Wert des Korrosionsentferners zwischen etwa 3 und 6 liegt.

[0012] Nachteilig ist dabei unter anderem, dass dieser Korrosionsentferner nach Entfernung der Korrosionsschicht einen antikorrosiven Schutzfilm auf der behandelten Metalloberfläche ausbildet, weshalb das aus WO 2008/119533 A1 bekannt gewordene Verfahren für Reinigungsaufgaben insbesondere in der Pharma-, Bioprozess- oder Halbleiterindustrie nicht geeignet ist.

[0013] Die Druckschrift DE 10 2015 114 481 A1 betrifft eine wässrigneutrale Derouginglösung, die Natriumsulfit oder Kaliumsulfit als Reduktionsmittel sowie eine multi-

effiziente Säure enthält, die einen Auflösungseffekt sowie einen Komplexbildenden Effekt gegenüber Metall(II)-Ionen verursacht. Die Derouginglösung kann als zusätzliches Reduktionsmittel Natriumthioglycolat und/oder Ascorbinsäure enthalten.

[0014] Der Einsatz von gesundheitsschädlichem, giftigem und sensibilisierend wirkendem (H317) Natriumthioglycolat als Bestandteil einer solchen Derouginglösung ist nicht nur aus Umweltschutzgründen nachteilig, sondern entspricht auch nicht mehr den aktuellen Sicherheitsanforderungen für den Einsatz gattungsgemäßer Reinigungslösungen zum Entfernen von Rougingbelägen. Für den Fall, dass als zusätzliches Reduktionsmittel Ascorbinsäure der Derouginglösung beigemischt wird, so werden die reduktiven Eigenschaften der Ascorbinsäure hier von den reduktiven Reaktionsbedingungen der anderen Komponenten überlagert. Zum Entfernen von hartnäckig anhaftenden Rougingbelägen gemäß Rouge-Klasse 3 ist die aus DE 10 2015 114 481 A1 bekannt gewordene Derouginglösung jedenfalls nicht geeignet.

[0015] Außerdem ist aus der Druckschrift US 2010/0078040 A1 ein Verfahren zur Nutzung einer wässrigen Reinigungslösung zum Entfernen von Rougingbelägen auf nichtrostenden Stählen bekannt geworden, wobei als Komplexbildner beispielsweise Methylglycin oder Ethanol diglycin verwendet werden können. Die Herstellung und Handhabung dieser Reinigungslösung ist jedoch kompliziert: Die Zugabe des Komplexbildners erfolgt erst später, nachdem zuvor ein anorganisches Reduktionsmittel, welches vorzugsweise Dithionit oder Disulfit enthält, der wässrigen Lösung beigemischt wurde. Um die Reinigungswirkung zu erhöhen, sollte die wässrige Reinigungslösung auf die zu entfernende Korrosionsschicht in einer Sauerstoff-freien Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoffüberlagerung, aufgesprüht werden. Außer der komplizierten Handhabung ist weiters von Nachteil, dass diese Reinigungslösung reduktiv wirkt und zum Entfernen von festanhaftenden Rougingbelägen gemäß Rouge-Klasse 3 nicht geeignet ist.

[0016] Zusammenfassend weisen die bisher aus dem Stand der Technik bekannt gewordenen, herkömmlichen Reinigungslösungen zum Entfernen von Rougingbelägen zumindest die folgenden Nachteile auf: Teilweise werden zur Herstellung solcher herkömmlicher Reinigungslösungen Reduktionsmittel verwendet, die instabil sind, weshalb deren Lagerhaltung aufwendig und teuer ist. Insbesondere unter sauren Bedingungen können die aus dem Stand der Technik bekannt gewordenen Reinigungslösungen ätzend wirken bzw. eine unerwünschte Beizwirkung entfalten, wobei die zu reinigenden Stahloberflächen aufgrund von ablaufenden, unerwünschten Ätzprozessen chemisch angegriffen werden und sich nach der Reinigung umso rascher wieder neue Rougingbeläge auf den medienberührten Stahloberflächen ausbilden. Überdies weisen die aus dem Stand der Technik bekannt gewordenen Reinigungslösungen bzw. Reini-

gungsverfahren Nachteile hinsichtlich der Arbeitssicherheit für die damit hantierenden Personen auf.

AUFGABE DER ERFINDUNG

[0017] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die vorgenannten Nachteile des Stands der Technik zu überwinden und eine wässrige Reinigungslösung zum Derouging, also zum Entfernen von Rouging-Belägen der Rouge-Klasse 3 auf korrosionsbeständigen, nichtrostenden Stählen anzugeben, die zuverlässig und selektiv gebildete Rouging-Beläge löst, ohne die darunterliegenden Stahloberflächen zu ätzen bzw. diese durch Säureangriff aufzurauen. Außerdem soll eine wässrige Reinigungslösung zum Derouging angegeben werden, die im Vergleich zu herkömmlichen Reinigungslösungen sowohl einfacher herzustellen, zu lagern, als auch zu verwenden ist. Weiters ist es Aufgabe der Erfindung, Verwendungen der erfindungsgemäßen Reinigungslösung sowie Verfahren zur Herstellung einer solchen Reinigungslösung anzugeben.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0018] Zur Lösung der vorgenannten erfindungsgemäßen Aufgabe wird eine wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, enthaltend zumindest einen Komplexbildner, um Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren, angegeben, wobei die Reinigungslösung weiterhin folgendes enthält:

- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

[0019] Neben den vorgenannten Inhaltsstoffen enthält die wässrige Reinigungslösung zumindest einen Anteil an Wasser. Je nach Anwendungsfall kann die erfindungsgemäße Reinigungslösung als gebrauchsfertiges Einkomponentensystem mit einem vergleichsweise größeren Anteil an Wasser bereitgestellt werden, wobei die vorgenannten Bestandteile bereits in einer verdünnten wässrigen Reinigungslösung vorliegen. Eine gebrauchsfertige Reinigungslösung bietet den Vorteil der einfachen und sicheren Handhabung und ist ohne weitere Dosierungs- oder Mischungsschritte sofort einsatzbereit für die Reinigung von Rouging-Belägen.

[0020] Alternativ dazu kann die erfindungsgemäße Reinigungslösung auch in Form eines Konzentrats mit einem vergleichsweise geringeren Anteil an Wasser bereitgestellt werden, welches vor Gebrauch noch durch dosierte Zugabe von Wasser entsprechend verdünnt wird. In diesem Fall bildet die erfindungsgemäße Reinigungslösung in einer Formulierung als Konzentratlösung eine erste Komponente eines Mehrkomponentensys-

tems, die mit Wasser als zweiter Komponente in geeigneter Weise verdünnt werden muss, um eine gebrauchsfertige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen zu erhalten. Das Bereitstellen einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung als Konzentratlösung bietet den Vorteil, dass zur Reinigung insbesondere von großen Produktionsanlagen ein vergleichsweise geringeres Volumen an konzentriertem Reinigungsmittel vor Ort bereitgestellt werden muss als dies bei einer bereits gebrauchsfertig verdünnten Reinigungslösung mit einem höheren Wasseranteil der Fall ist.

[0021] Je nach Zusammensetzung einer solchen Konzentratlösung sowie abhängig von den jeweiligen Lagerbedingungen, insbesondere abhängig von der jeweiligen Lagertemperatur, kann die Konzentratlösung gegebenenfalls eine vergleichsweise hohe Viskosität aufweisen, als Suspension mit pastöser Konsistenz vorliegen, oder als gesättigte Lösung mit einem festen Bodenkörper beispielsweise in Form von kristallinen Niederschlägen bereitgestellt werden. Sobald eine solche Konzentratlösung mit der entsprechenden Menge an zusätzlichem Wasser verdünnt wird, lösen sich allfällige Inhomogenitäten wie ein Bodenkörper bzw. Niederschlag gegebenenfalls unter Rühren der verdünnten Reinigungslösung wieder auf und es steht eine gebrauchsfertige Reinigungslösung mit homogener Zusammensetzung zur Verfügung.

[0022] Aufgrund der vereinfachten Lagerhaltung und Logistik kann der Einsatz der erfindungsgemäßen Reinigungslösung als Reinigungsmittelkonzentrat, das erst vor Ort durch entsprechende Zugabe von Wasser gebrauchsfertig verdünnt wird, Kostenvorteile bieten und eine besonders wirtschaftliche und effiziente Anlagenreinigung ermöglichen.

[0023] In seiner Grundformulierung kann die erfindungsgemäße wässrige Reinigungslösung bestehen aus:

- einem Anteil an Wasser;
- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;
- zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren;
- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

[0024] In bevorzugten weiteren Ausführungen der Erfindung, die in den abhängigen Ansprüchen sowie in der folgenden Beschreibung dargelegt sind, kann die wässrige Reinigungslösung darüber hinaus noch weitere Bestandteile bzw. Inhaltsstoffe enthalten.

[0025] Erfindungsgemäß ist das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure. Die

Peroxodischwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wirkt stark oxidierend. Ihre Salze, die Peroxodisulfate, sind meist außerordentlich leicht in Wasser löslich und werden als starke Oxidationsmittel eingesetzt.

[0026] Beispielsweise seien hier Kaliumperoxodisulfat (Kaliumpersulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) und Ammoniumperoxodisulfat (Ammoniumpersulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) als Salze der Peroxodischwefelsäure genannt, die im Rahmen der Erfindung als Oxidationsmittel in der Reinigungslösung eingesetzt werden können.

[0027] Das beispielhaft genannte Alkalimetallsalz Natriumpersulfat weist in vorteilhafter Weise eine sehr hohe Löslichkeit von rund 550 g/l (bei 20°C) in Wasser auf. Außerdem bietet Natriumpersulfat den Vorteil einer hohen Temperaturstabilität und guten Lagerfähigkeit, da die Schmelztemperatur von Natriumpersulfat bei rund 180°C liegt und eine thermische Zersetzung dieser Salzverbindung erst ab dieser Temperatur erfolgt. Einhergehend mit der hohen Temperaturstabilität wird im Falle des Einsatzes von Natriumpersulfat als Oxidationsmittel eine kontrollierte Freisetzung des Oxidationsmittels in der wässrigen Reinigungslösung ermöglicht.

[0028] Im Vergleich dazu beginnt das beispielhaft genannte Ammoniumsalz Ammoniumpersulfat bereits bei Temperaturen von rund 120°C, sich thermisch zu zersetzen und ist daher weniger lagerfähig. Allerdings bietet Ammoniumpersulfat ebenfalls den Vorteil einer sehr hohen Löslichkeit von rund 620 g/l (bei 20°C) in Wasser.

[0029] Aufgrund der jeweils hohen Löslichkeiten in Wasser bieten sich sowohl Natriumpersulfat, als auch Ammoniumpersulfat an, als Oxidationsmittel insbesondere zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung als Konzentratlösung mit einem niedrigen Wasseranteil eingesetzt zu werden.

[0030] Im Vergleich dazu weist Kaliumpersulfat eine geringere Löslichkeit von rund 50 g/l (bei 20°C) in Wasser auf. Der Einsatz von Kaliumpersulfat als Oxidationsmittel bietet sich daher insbesondere zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung in einer gebrauchsfertigen, verdünnten Formulierung mit einem höheren Wasseranteil an.

[0031] Erfindungsgemäß enthält die Reinigungslösung zumindest einen Komplexbildner, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren.

[0032] Je nach individueller Reinigungsaufgabe können unterschiedliche Komplexbildner zum Komplexbilden der Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen eingesetzt werden.

[0033] Als Komplexbildner können beispielsweise Ascorbinsäure oder Aminosäuren dienen. In vorteilhafter Weise sind diese Komplexbildner jeweils natürlich vorkommende Substanzen, die biologisch gut abbaubar sind.

[0034] Alternativ dazu können als Komplexbildner beispielsweise Salze der Methylglycindiessigsäure (kurz: MGDA; $\text{C}_7\text{H}_8\text{NNa}_3\text{O}_6$), insbesondere das Trinatriumsalz

der Methylglycindiessigsäure, welches stabile Chelatkomplexe mit Kationen mit einer Ladungszahl von mindestens +2 bildet, eingesetzt werden.

[0035] Ebenso können Salze der Iminodibernsteinsäure, die Iminodisuccinate (kurz: IDS) genannt werden, als Komplexbildner eingesetzt werden. Beispielsweise sei hier Tetranatriumiminodisuccinat (auch: Iminodisuccinat-Tetranatriumsalz; $\text{C}_8\text{H}_7\text{NNa}_4\text{O}_8$), ein Natriumsalz der Iminodibernsteinsäure, als möglicher Komplexbildner genannt, der geeignet ist, Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren.

[0036] Auch diese genannten Komplexbildner zeichnen sich jeweils durch gute Bioabbaubarkeit und gute Umweltverträglichkeit aus.

[0037] Die erfindungsgemäße Reinigungslösung enthält zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

[0038] Die Salze der Fluorwasserstoffsäure bzw. Flusssäure (HF) werden als Fluoride bezeichnet, sind meist besonders gut in Wasser löslich und weisen eine gute Lagerstabilität auf. Je nach Verfügbarkeit können unterschiedliche Fluoride als Katalysator im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden.

[0039] Beispielsweise können Ammoniumfluorid (NH_4F) oder Ammoniumbifluorid (Ammoniumhydrogendifluorid; NH_4HF_2) als saure Ammoniumsalze der Flusssäure als Katalysator in der Reinigungslösung eingesetzt werden. Alternativ können beispielsweise Kaliumfluorid (KF) oder Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2) als Kaliumsalze der Flusssäure als Katalysator in der Reinigungslösung eingesetzt werden. Ebenso können beispielsweise Natriumfluorid (NaF) oder Natriumhydrogendifluorid (NaHF_2) als Natriumsalze der Flusssäure als Katalysator in der Reinigungslösung dienen. Die vorgenannten, jeweils in Frage kommenden Fluoride unterscheiden sich in ihrer Katalysatorwirkung etwas voneinander.

[0040] Aufgrund der Temperaturstabilität und guten Lagerfähigkeit kann es vorteilhaft sein, wenn bei der erfindungsgemäßen Reinigungslösung das zumindest eine Oxidationsmittel ein Metallsalz der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) oder Natriumpersulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ist.

[0041] Um besonders hartnäckig bzw. fest anhaftende Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 3 reinigen zu können, kann es vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Reinigungslösung zumindest ein weiteres Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid (H_2O_2), enthält.

[0042] Mögliche weitere Oxidationsmittel, die in einer wässrigen Reinigungslösung gemäß der Erfindung enthalten sein oder dieser beigemischt werden können, um deren Reinigungswirkung zu erhöhen, sind beispielsweise Cer(IV)-Salzverbindungen, oder Ozon (O_3).

[0043] Besonders vorteilhaft kann es sein, wenn die erfindungsgemäße Reinigungslösung Wasserstoffperoxid enthält bzw. gegebenenfalls Wasserstoffperoxid der erfindungsgemäßen Reinigungslösung beigemischt wird.

[0044] Wasserstoffperoxid ist leicht verfügbar, eine weitgehend stabile Flüssigverbindung aus Wasserstoff und Sauerstoff, und wirkt gegenüber den meisten Stoffen als ein sehr starkes Oxidationsmittel, das als solches heftig mit Substanzen wie etwa Kupfer, Messing, Kaliumiodid reagiert und somit als starkes Bleich- und Desinfektionsmittel fungiert. In wässriger Lösung mit einer geringen, verdünnten Konzentration unter 8 Gew.% Wasserstoffperoxid sind nur allgemeine Sicherheitsregeln zur Handhabung zu beachten.

[0045] Vorteilhaft kann durch die Zugabe von zumindest einem weiteren Oxidationsmittel, vorzugsweise von Wasserstoffperoxid als weiterem Oxidationsmittel, die Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Reinigungslösung zum Entfernen von fest anhaftenden Korrosionsschichten weiter erhöht werden.

[0046] In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung kann bei der wässrigen Reinigungslösung der zumindest eine Katalysator ein Metallsalz der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2) oder Natriumhydrogendifluorid (NaHF_2), sein.

[0047] Metallsalze der Flusssäure sind lagerungsstabil und meist leicht löslich.

[0048] Kaliumhydrogendifluorid ist ein stabiles Kaliumsalz der Flusssäure mit einem Schmelzpunkt von rund 240°C sowie einer hohen Löslichkeit von rund 180 g/l (bei 20°C) in Wasser. Kaliumhydrogendifluorid hat weiters den Vorteil, auch bei hohen Prozesstemperaturen von beispielsweise 80°C der Reinigungslösung, die bei der Entfernung von Rouging-Belägen eingestellt werden können, nicht zu zerfallen und den pH-Wert der Reinigungslösung nicht zu senken. Natriumhydrogendifluorid als hygroskopisches Natriumsalz der Flusssäure hat einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt bei rund 160°C und eine niedrigere Löslichkeit von rund 33 g/l (bei 20°C) in Wasser.

[0049] Beide Alkalimetallsalze der Flusssäure bieten den Vorteil, dass der pH-Wert der Reinigungslösung auch bei höheren Katalysator-Konzentrationen konstant bleibt, sodass mit der erfindungsgemäßen Reinigungslösung auch im schwach sauren bis pH-neutralen Bereich bei pH-Werten beispielsweise von pH = 5,0 bis pH = 7,0 gearbeitet werden kann.

[0050] Um eine möglichst schonend wirkende Reinigungslösung gemäß der Erfindung bereitzustellen, kann der zumindest eine Komplexbildner zumindest eine Aminosäure, vorzugsweise Glycin $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$, enthalten oder sein.

[0051] Der Einsatz von einer oder mehrerer Aminosäuren als Komplexbildner in einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung bietet den Vorteil, dass Aminosäuren entsprechend der Schichtstärke der zu entfernenden Korrosionsrückstände bzw. Rouging-Beläge erforderlichenfalls auch entsprechend hochkonzentriert eingesetzt werden können, ohne dabei den pH-Wert der Reinigungslösung merklich zu verändern.

[0052] Aminosäuren wie beispielsweise Glutamin oder Glycin wirken als vergleichsweise schwache Komplex-

bildner für Eisen(III)-Ionen (Fe^{3+}) und können vorteilhaft in erfindungsgemäßen Reinigungslösungen zur Entfernung schwacher Rougingbeläge vorzugsweise der Rouge-Klasse 2 eingesetzt werden.

[0053] Der Einsatz einer solchen erfindungsgemäßen Reinigungslösung mit zumindest einer Aminosäure als Komplexbildner bietet den Vorteil einer äußerst schonenden Entfernung von Rouging-Belägen bei gleichzeitig geringstmöglichen Nebenwirkungen für die zu reinigenden Edelstahloberflächen. Eine unerwünschte, aggressive Ätzung des zu reinigenden Grundmaterials kann bei ordnungsgemäßer Anwendung der erfindungsgemäßen Reinigungslösung in dieser milden Formulierung praktisch ausgeschlossen werden.

[0054] Glutamin weist im Vergleich zu Glycin eine höhere Komplexbildungskonstante auf. Die Löslichkeit von Glutamin in Wasser (bei 20°C) beträgt rund 35 g/l. Glycin ist als kleinste und einfachste Aminosäure insofern bevorzugt als Komplexbildner für die erfindungsgemäße Reinigungslösung, da eine thermische Zersetzung von Glycin erst bei Temperaturen von rund 230°C einsetzt und Glycin daher besonders stabil gelagert werden kann. Darüber hinaus weist Glycin vorteilhaft eine hohe Löslichkeit von rund 250 g/l (bei 20°C) in Wasser auf.

[0055] In dieser Ausführungsvariante der Erfindung, bei der zumindest eine Aminosäure als Komplexbildner für die Herstellung der wässrigen Reinigungslösung eingesetzt wird, kann eine Reinigungslösung zur besonders schonenden Entfernung von Rouging-Belägen insbesondere der Rouge-Klasse 2 bereitgestellt werden, die einen pH-Wert von 4,0 bis 8,0, vorzugsweise einen pH-Wert von 5,0 bis 7,0, aufweist.

[0056] Der schwach saure bis im Wesentliche neutrale pH-Bereich dieser Reinigungslösung weist klare Vorteile in Bezug zur Arbeitssicherheit beim Hantieren mit einer solchen Reinigungslösung auf.

[0057] Besonders zweckmäßig kann sein, wenn gemäß dieser Ausführungsvariante der Erfindung eine gebrauchsfertige Reinigungslösung als Einkomponentensystem bereitgestellt wird, welche Reinigungslösung die folgende Zusammensetzung aufweist:

- von 80 bis 90 Gew.% Wasser,
- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 8 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von 9 bis 11 Gew.%, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.

[0058] Diese gebrauchsfertige Reinigungslösung dient zur schonenden Entfernung von Rouging-Belägen und ist besonders praktisch und sicher in der Handhabung. Wie vorhin bereits im Detail erläutert weist diese Reinigungslösung eine sehr hohe Temperaturstabilität und lange Lagerfähigkeit auf, da die angeführten Inhaltsstoffe jeweils stabil lagerfähig sind. Als Einkomponentensystem kann diese erfindungsgemäße Reinigungslösung beispielsweise vor Ort in einer Pharma-, Bioprozess-, Halbleiter- oder Medizintechananlage bereitgestellt werden, um bedarfsweise zur Entfernung von Rouging-Belägen in Anlagenteilen verwendet zu werden.

[0059] Alternativ zum vorgenannten Einkomponentensystem kann es insbesondere für Anwendungen, bei denen große Mengen an Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen erforderlich sind, aus logistischen sowie wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft sein, die erfindungsgemäße Reinigungslösung als Zweikomponentensystem einzusetzen, wobei die konzentrierte Reinigungslösung, also das Reinigungslösungskonzentrat, vor dem Verdünnen mit Wasser folgende Zusammensetzung aufweist:

- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
- von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 54 bis 64 Gew.%, vorzugsweise von 56 bis 62 Gew.%, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin.

[0060] Der Transport einer solchen konzentrierten Reinigungslösung, also nur der des Reinigungslösungskonzentrats als erster Komponente eines Zweikomponentensystems, ist einfacher und kostengünstiger als beim Einsatz einer gebrauchsfertigen Reinigungslösung als Einkomponentensystem. Das Reinigungslösungskonzentrat wird in eine Pharma-, Bioprozess-, Halbleiter- oder Medizintechananlage geliefert und dort bereitgestellt, wobei vorteilhaft nur ein verringertes Lagervolumen vor Ort erforderlich ist. Bedarfsweise kann das Reinigungslösungskonzentrat vor Ort entsprechend mit Wasser verdünnt werden, um eine gebrauchsfertige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen zu erhalten. Beim Verdünnen des Reinigungslösungskonzentrats mit Wasser lösen sich allfällige Niederschläge im Konzentrat auf und es wird eine homogene Reinigungslösung erhalten, die einsatzfertig ist. In zweckmäßiger Weise kann das Reinigungslösungskonzentrat während der Beimengung von Wasser gerührt werden.

Ein weiterer Vorteil ist die Erhöhung der Lagerstabilität der konzentrierten Reinigungslösung aufgrund des geringeren Wasseranteils.

[0061] Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung kann in einer besonders wirksamen Reinigungslösung, die auch dazu geeignet ist, Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 3 zu entfernen, der zumindest eine Komplexbildner Ascorbinsäure (mit der Summenformel $C_6H_8O_6$; IUPAC-Nomenklatur: (5R)-5-[(1S)-1,2-Dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxy-5-hydrofuran-2-on) sein oder Ascorbinsäure enthalten.

[0062] Insbesondere zur wirksamen Ablation von Dampfrouge-Schichten der Rouge-Klasse 3, das auf medienberührten Oberflächen von Edelstahl fest anhaftet, kann die erfindungsgemäße Reinigungslösung eingesetzt werden, bei der Ascorbinsäure (Vitamin C) als Komplexbildner fungiert. Ascorbinsäure ist ein ausgezeichneter Komplexbildner für Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) und weist die Fähigkeit auf, auch Eisen(III)-Ionen (Fe^{3+}) in einer sogenannten inner-sphere-Reaktion zu Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) zu reduzieren. Vorteilhaft kann die Ascorbinsäure selbst dann wieder beispielsweise durch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oxidiert werden und danach im Wesentlichen verlustfrei oder nur mit vergleichsweise geringem Verbrauch (make-up) erneut eingesetzt werden. Der Einsatz von Ascorbinsäure als Komplexbildner in einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung ist daher nicht nur besonders effektiv für die Reinigung besonders fest anhaftender Korrosionsschichten bzw. von Rouging-Belägen gemäß Rouge-Klasse 3, sondern kann in besonders nachhaltiger Weise gegebenenfalls auch mehrfach recycelt werden, was besonders wirtschaftlich sowie umweltschonend ist.

[0063] In dieser Ausführungsvariante der Erfindung kann eine Reinigungslösung mit Ascorbinsäure als Komplexbildner bereitgestellt werden, die einen pH-Wert von 1,0 bis 5,0, vorzugsweise einen pH-Wert von 1,5 bis 4,5, aufweist.

[0064] Zur Entfernung starker Rougingbeläge der Rouge-Klasse 3, beispielsweise Dampfrouge, erweist sich diese Reinigungslösung als sehr effizient.

[0065] Besonders zweckmäßig kann sein, wenn gemäß dieser Ausführungsvariante der Erfindung eine gebrauchsfertige Reinigungslösung als Einkomponentensystem die folgende Zusammensetzung aufweist:

- von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser,
- von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 0 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.%, eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid,
- von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3

Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,

- von 1,5 bis 6 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.%, Ascorbinsäure.

[0066] Zur Entfernung starker Rougingbeläge der Rouge-Klasse 3, beispielsweise Dampfrouge, erweist sich diese gebrauchsfertige Reinigungslösung als sehr effizient. Um die Reinigungswirkung noch weiter zu erhöhen, kann die Reinigungslösung gegebenenfalls bis zu 4 Gew.% eines weiteren Oxidationsmittels enthalten. Vorzugsweise kann Wasserstoffperoxid in einem vergleichsweise geringen Anteil von bis zu 4 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.%, als weiteres Oxidationsmittel in der Reinigungslösung enthalten sein. Aus Sicherheitsgründen kann ein Anteil des weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls auch erst später der gebrauchsfertigen wässrigen Reinigungslösung beigemischt werden.

[0067] Insbesondere für Anwendungen, bei denen große Mengen an Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen erforderlich sind, kann es bei dieser Ausführungsvariante der Erfindung vorteilhaft sein, die erfindungsgemäße Reinigungslösung als Zweikomponentensystem einzusetzen, wobei die konzentrierte Reinigungslösung vor dem Verdünnen mit Wasser folgende Zusammensetzung aufweist:

- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
- von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
- von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 38 bis 48 Gew.%, vorzugsweise von 40 bis 46 Gew.%, Ascorbinsäure.

[0068] Es wird auf die zuvor genannten Vorteile und vorteilhaften Wirkungen verwiesen.

[0069] Aus Sicherheitsgründen kann es in einer Weiterbildung der Erfindung zweckmäßig sein, wenn die konzentrierte Reinigungslösung frei von Wasserstoffperoxid ist. Vorteilhaft wird in dieser Variante der Erfindung die Lagerfähigkeit der konzentrierten Reinigungslösung insbesondere bei Lagerung bei höheren Temperaturen in schlecht temperierbaren Lagerstätten verbessert.

[0070] Die eingangs genannte erfindungsgemäße Aufgabe wird auch dadurch gelöst, indem eine erfindungsgemäße Reinigungslösung nach Anspruch 5 oder 6, bei der der zumindest eine Komplexbildner zumindest

eine Aminosäure, vorzugsweise Glycin $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$, enthält oder ist, zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20 bis 60°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C, verwendet wird.

[0071] Wie eingangs bereits dargelegt, werden solche Rouging-Beläge, die Eisen(III)-oxid hauptsächlich in Form von Hämatit Fe_2O_3 enthalten, als Rouge-Klasse 2 bezeichnet.

[0072] Die genannten moderaten Anwendungstemperaturen bieten Vorteile in Hinblick auf die Arbeitssicherheit bei der Handhabung der erfindungsgemäßen Reinigungslösung.

[0073] Besonders kostengünstig und effizient kann die Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 7 sein, die durch Zugabe von Wasser auf einen Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird, um mit dieser verdünnten, gebrauchsfertigen Reinigungslösung Rouging-Beläge enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 60°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C, zu entfernen.

[0074] Wie vorhin bereits erläutert dient die Verwendung eines Konzentrates durch Reduktion der Anzahl von Transporten zur Vereinfachung der Logistik, aber auch zur Erhöhung der Lagerstabilität der konzentrierten Reinigungslösung aufgrund des geringeren Wasseranteils.

[0075] Die eingangs genannte erfindungsgemäße Aufgabe wird außerdem auch dadurch gelöst, indem eine erfindungsgemäße Reinigungslösung nach Anspruch 8 oder 9, bei der der zumindest eine Komplexbildner Ascorbinsäure enthält oder ist, zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis 70°C, verwendet wird.

[0076] Wie eingangs bereits dargelegt, werden solche Rouging-Beläge, die hauptsächlich Eisen(II,III)-oxid in Form von Magnetit bzw. Fe_3O_4 enthalten, als Rouge-Klasse 3 bezeichnet. Die Eisen(II,III)-oxid reichen Rouging-Beläge bilden besonders fest oberflächengebundene Schichten vor, die nicht mehr abwischtbar sind.

[0077] Die im Vergleich zum Einsatz von herkömmlichen Reinigungslösungen moderaten Anwendungstemperaturen bieten im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Reinigungslösung Vorteile im Hinblick auf die Handhabung und Arbeitssicherheit.

[0078] Besonders kostengünstig und effizient kann die Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 10 sein, die durch Zugabe von Wasser auf einen Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird, um mit dieser verdünnten, gebrauchsfertigen Reinigungslösung Rouging-Beläge enthaltend Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise

bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis 70°C, zu entfernen. Gegebenenfalls können der zuvor bereits durch Wasserzugabe verdünnten Reinigungslösung anschließend bis zu 4 Gew.% Wasserstoffperoxid als weiteres Oxidationsmittel zugesetzt werden, um dadurch die Reinigungswirkung der verdünnten, gebrauchsfertigen Reinigungslösung weiter zu steigern. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Reinigungslösung als Konzentrat ohne weiteres Oxidationsmittel meist länger haltbar ist als nach der Zugabe beispielsweise von Wasserstoffperoxid H_2O_2 .

[0079] Um gemäß der Erfindung aus einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 7 eine gebrauchsfertige Reinigungslösung nach Anspruch 5 oder 6 herzustellen, wird ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung angegeben, welches die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 7;
- Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird.

[0080] Es wird hier nochmals auf die bereits oben genannten Vorteile bei der Verwendung eines Reinigungsmittelkonzentrats verwiesen - insbesondere die vereinfachte Logistik sowie eine erhöhte Lagerstabilität des Konzentrats.

[0081] In einer alternativen Verfahrensvariante gemäß der Erfindung kann aus einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 10 eine gebrauchsfertige Reinigungslösung nach Anspruch 8 oder 9 hergestellt werden, wobei das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 10;
- Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird;
- Gegebenenfalls Beimischen von bis zu 4 Gew.% Wasserstoffperoxid in die verdünnte Reinigungslösung.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0082] Im Folgenden werden einige Ausführungsbeispiele angegeben, um mit erfindungsgemäßen Reinigungslösungen Rouging-Beläge zu entfernen.

Beispiel A: pH-neutrales Dampferouging dünner Rouging-Beläge

[0083] Bei diesem Beispiel wurde eine Venenklemme, also ein Medizintechnikprodukt, das mit einem homogen-

flächigen Rouging-Belag mit schwarzer Verfärbung gemäß Rouge-Klasse 3 überzogen war, mit einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung gereinigt.

[0084] Zur Herstellung der Reinigungslösung wurden in 87 g Wasser 2 g Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ und 9 g Glycin bei Raumtemperatur von rund 25°C gelöst. Die gebrauchsfertige Reinigungslösung hatte einen pH-Wert von 5,3. Die Reinigungslösung wurde auf 50°C erhitzt und anschließend wurde die schwarz verfärbte Venenklemme in diese erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach 15 min Reinigungsdauer wurde die Venenklemme der Reinigungslösung entnommen und die dunklen Rouging-Beläge waren restlos von der Venenklemme entfernt. Der pH-Wert der gebrauchten Reinigungslösung nach Entnahme der Venenklemme wurde mit pH-Werten von 4,8 bis 4,9 ermittelt. Die verwendete Reinigungslösung enthielt 87 Gew.% Wasser, 2 Gew.% Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 Gew.% Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ und 9 Gew.% Glycin.

Beispiel B: Dampferouging starker Rouging-Beläge

[0085] Bei diesem Beispiel wurde ein Werkstoffmuster aus einer Behälterwand einer bei rund 140°C betriebenen Dampfleitung, die mehr als 20 Betriebsjahre im Einsatz einer Pharmaproduktionsanlage war, mit einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung gereinigt. Das zu reinigende Werkstoffmuster wies auf der mit Dampf beaufschlagten Innenseite kristalline, oberflächegebundene Magnetitbeläge auf, somit also Rouging-Beläge gemäß Rouge-Klasse 3, die hauptsächlich aus Eisen(II,III)-oxid, Magnetit bzw. Fe_3O_4 , bestehen.

[0086] Zur Herstellung der Reinigungslösung wurden in 85 g Wasser 2 g Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 g Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ und 5 g Ascorbinsäure bei Raumtemperatur von rund 25°C restlos aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 6 g einer 35-%igen Wasserstoffperoxid (H_2O_2)-Lösung versetzt. Die gebrauchsfertige Reinigungslösung hatte einen pH-Wert von 4,3.

[0087] Die gebrauchsfertige Reinigungslösung wurde auf 80°C erhitzt und anschließend wurde das Werkstoffmuster der mit Magnetitbelägen verunreinigten Dampfleitung in diese erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach 60 min Reinigungsdauer wurde das Werkstoffmuster der Reinigungslösung entnommen und die Rouging-Beläge waren restlos entfernt. Die mit Dampf beaufschlagte Innenseite der Dampfleitung war metallisch blank gereinigt. Die gebrauchte Reinigungslösung hatte nach Entnahme des Werkstücks einen pH-Wert von 2,7.

[0088] Die verwendete Reinigungslösung enthielt 89 Gew.% Wasser, 2 Gew.% Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$, 2 Gew.% Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 2 Gew.% Wasserstoffperoxid H_2O_2 und 5 Gew.% Ascorbinsäure.

Beispiel C: Dampfderouging starker Rouging-Beläge

[0089] Bei diesem Beispiel wurde ein Werkstoffmuster eines Plattenwärmetauschers gereinigt. Sowohl auf der Dampfseite, also der mit Heißdampf beaufschlagten Seite des Plattenwärmetauschers, als auch auf der der Dampfseite gegenüberliegenden, mit Wasser beaufschlagten Wasserseite des zu reinigenden Werkstoffmusters waren nicht abwischbare, fest anhaftende Rouging-Beläge der Rouge-Klasse 3 vorhanden. Die fest anhaftenden Rouging-Beläge auf der Dampfseite ("Dampfrouge") sowie auf der Wasserseite des Plattenwärmetauschers hatten jeweils eine pulvrige Oberflächenstruktur.

[0090] Für die Reinigungslösung, die im Beispiel C verwendet wurde, wurden etwa die halben Konzentrationen der zuvor im Beispiel B eingesetzten Reinigungslösung verwendet.

[0091] Zur Herstellung der Reinigungslösung wurden in 3700 g Wasser 40 g Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 40 g Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 100 g Ascorbinsäure bei Raumtemperatur von rund 25°C restlos aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 120 g einer 35%-igen Wasserstoffperoxid (H_2O_2)-Lösung versetzt. Die gebrauchsfertige Reinigungslösung hatte einen pH-Wert von 4,0.

[0092] Die gebrauchsfertige Reinigungslösung wurde auf 70°C erhitzt und anschließend wurde das Werkstoffmuster des mit Magnetit-Belägen verunreinigten Plattenwärmetauschers in diese erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach 60 min Reinigungsdauer wurde das Werkstoffmuster der Reinigungslösung entnommen und die Rouging-Beläge waren bis auf einige wenige lokale Stellen sonst restlos entfernt. Die gebrauchte Reinigungslösung war orange gefärbt und hatte nach Entnahme des Werkstücks einen pH-Wert von 2,5.

[0093] Die verwendete Reinigungslösung enthielt 94,5 Gew.% Wasser, 1 Gew.% Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 Gew.% Kaliumhydrogendifluorid KHF_2 , 1 Gew.% Wasserstoffperoxid H_2O_2 und 2,5 Gew.% Ascorbinsäure.

[0094] Die gebrauchte Reinigungslösung wurde anschließend nochmals auf 60°C erwärmt und das vorgeereinigte Werkstoffmuster des Plattenwärmetauschers nochmals während einer Reinigungsdauer von 120 min in die erhitzte Reinigungslösung eingelegt. Nach erneuter Entnahme des Werkstoffmusters aus der Reinigungslösung zeigte sich, dass auch die zuvor noch vorhandenen lokal anhaftenden Rouging-Beläge nun nach der zweiten Reinigung zufriedenstellend gereinigt waren.

[0095] In der gebrauchten Reinigungslösung wurde zusätzlich ein weiteres Werkstoffmuster ein Rohrschnitt einer (Schwarz-)Dampfleitung mit außenseitigen Rouging-Belägen sowie mit innenseitigen "Dampfrouge"-Belägen jeweils der Rouge-Klasse 3 gereinigt. Die Reinigung dieses weiteren Werkstoffmusters erfolgte ebenfalls bei einer Temperatur der gebrauchten Reinigungslösung von 60°C während einer Reinigungsdauer

von 120 min. Nach erfolgter Reinigung dieses Werkstoffmusters waren die fest anhaftenden Rouging-Beläge auf beiden Seiten der Dampfleitung komplett abgereinigt. Eine optische Kontrolle mittels Mikroskop zeigte metallisch-blanke Oberflächen auf beiden Seiten der Dampfleitung.

Patentansprüche

1. Wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Rouging-Belägen, enthaltend zumindest einen Komplexbildner, um Eisen(II)-Ionen und/oder Eisen(III)-Ionen zu komplexieren, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung weiterhin enthält:

- zumindest ein Oxidationsmittel, wobei das zumindest eine Oxidationsmittel ein Salz der Peroxodischwefelsäure ist;

- zumindest einen Katalysator, wobei der zumindest eine Katalysator ein Salz der Flusssäure ist.

2. Reinigungslösung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine Oxidationsmittel ein Metallsalz der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat, ist.

3. Reinigungslösung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungslösung zumindest ein weiteres Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, enthält.

4. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Katalysator ein Metallsalz der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid, ist.

5. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Komplexbildner zumindest eine Aminosäure, vorzugsweise Glycin, enthält oder ist, wobei die Reinigungslösung vorzugsweise einen pH-Wert von 4,0 bis 8,0, besonders bevorzugt einen pH-Wert von 5,0 bis 7,0, aufweist.

6. Reinigungslösung nach Anspruch 5, mit der Zusammensetzung:

- von 80 bis 90 Gew.% Wasser,

- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,

- von 1 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 3

- Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
- von 8 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von 9 bis 11 Gew.%, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin. 5
7. Konzentrierte Reinigungslösung nach Anspruch 5, mit der Zusammensetzung: 10
- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
 - von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Natriumpersulfat,
 - von 8 bis 18 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 16 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid,
 - von 54 bis 64 Gew.%, vorzugsweise von 56 bis 62 Gew.%, zumindest einer Aminosäure, vorzugsweise Glycin. 20
8. Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zumindest eine Komplexbildner Ascorbinsäure enthält oder ist, wobei die Reinigungslösung vorzugsweise einen pH-Wert von 1,0 bis 5,0, besonders bevorzugt einen pH-Wert von 1,5 bis 4,5, aufweist. 25
9. Reinigungslösung nach Anspruch 8, mit der Zusammensetzung: 30
- von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser,
 - von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat,
 - von 0 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.%, zumindest eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid,
 - von 0,5 bis 4 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid oder Natriumhydrogendifluorid,
 - von 1,5 bis 6 Gew.%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.%, Ascorbinsäure. 45
10. Konzentrierte Reinigungslösung nach Anspruch 8, mit der Zusammensetzung: 50
- von 10 bis 20 Gew.% Wasser,
 - von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%, zumindest eines Salzes der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Natriumpersulfat,
 - von 16 bis 26 Gew.%, vorzugsweise von 18 bis 24 Gew.%, zumindest eines Salzes der Flusssäure, vorzugsweise Kaliumhydrogendifluorid, 55
- von 38 bis 48 Gew.%, vorzugsweise von 40 bis 46 Gew.%, Ascorbinsäure,
- wobei die konzentrierte Reinigungslösung vorzugsweise frei von einem weiteren Oxidationsmittel, besonders bevorzugt frei von Wasserstoffperoxid, ist.
11. Verwendung einer Reinigungslösung nach Anspruch 5 oder 6 zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von höchstens 50°C. 10
12. Verwendung einer Reinigungslösung nach Anspruch 8 oder 9 zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis 70°C. 15
13. Verwendung einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 10 nach Verdünnen mit Wasser auf einen Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung, wobei gegebenenfalls der mit Wasser verdünnten Reinigungslösung bis zu 4 Gew.% zumindest eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, zugesetzt sind, zum Entfernen von Rouging-Belägen enthaltend Eisen(II,III)-oxid bei einer Reinigungstemperatur von 20° bis 80°C, vorzugsweise bei einer Reinigungstemperatur von 30° bis 70°C. 20
14. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung nach Anspruch 5 oder 6, umfassend die folgenden Schritte: 35
- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 7;
 - Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 80 bis 90 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird. 40
15. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungslösung nach Anspruch 8 oder 9, umfassend die folgenden Schritte: 45
- Bereitstellen einer konzentrierten Reinigungslösung nach Anspruch 10;
 - Verdünnen der konzentrierten Reinigungslösung mit Wasser, bis ein Anteil von 82 bis 97,5 Gew.% Wasser in der verdünnten Reinigungslösung eingestellt wird;
 - Gegebenenfalls Beimischen von bis zu 4 Gew.% zumindest eines weiteren Oxidationsmittels, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in die verdünnte Reinigungslösung. 50



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 18 4565

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 10 301 580 B2 (VERSUM MAT US LLC [US]) 28. Mai 2019 (2019-05-28) * Spalte 2, Zeilen 42-60 * * Tabelle 3 *	1	INV. C11D3/39 C11D7/10 C23G1/08 C23G1/24
X	----- CN 107 254 682 A (SHENZHEN WAVETOWN TECH CO LTD) 17. Oktober 2017 (2017-10-17) * Beispiele 2, 3, 7-10 * * Anspruch 1 *	1-3	
X	----- CN 107 675 193 A (FOSHAN GAOMING GAOSHENG ALUMINUM IND CO LTD) 9. Februar 2018 (2018-02-09) * Beispiele 1-4 *	1,2,4	
X,D	----- EP 3 269 844 A1 (BERATHERM AG [CH]) 17. Januar 2018 (2018-01-17) * Absätze [0007] - [0010] * * Beispiele * * Ansprüche *	1-15	
X,D	----- DE 10 2015 114481 A1 (TZVETKOV TZVETKOV NIKOLAY [DE]) 2. März 2017 (2017-03-02) * Absätze [0029], [0123] * * Beispiele * * Ansprüche *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. Dezember 2024	Prüfer Bertran Nadal, Josep
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 24 18 4565

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.

04-12-2024

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 10301580	B2	28-05-2019	CN 105739251 A	06-07-2016
				EP 3040409 A1	06-07-2016
15				JP 6339555 B2	06-06-2018
				JP 2016127291 A	11-07-2016
				KR 20160082231 A	08-07-2016
				MY 173068 A	24-12-2019
				PH 12016000003 A1	17-07-2017
20				SG 10201510714X A	28-07-2016
				TW 201623598 A	01-07-2016
				US 2016186105 A1	30-06-2016

	CN 107254682	A	17-10-2017	KEINE	
25	-----				
	CN 107675193	A	09-02-2018	KEINE	

	EP 3269844	A1	17-01-2018	KEINE	

30	DE 102015114481	A1	02-03-2017	KEINE	

35					
40					
45					
50					
55					

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

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

- EP 3269844 A1 [0009] [0010]
- WO 2008119533 A1 [0011] [0012]
- DE 102015114481 A1 [0013] [0014]
- US 20100078040 A1 [0015]