

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 153648 B

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: 4946/82

(51) Int.Cl.⁴ C 11 D 1/34

(22) Indleveringsdag: 05 nov 1982

C 23 G 1/14

(41) Alm. tilgængelig: 08 maj 1983

(44) Fremlagt: 08 aug 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 nov 1981 DE 3144344

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Brueningstrasse 45; D-6230 Frankfurt am Mani 80, DE

(72) Opfinder: Lothar *Westermann; DE, Guenter *Sorbe; DE, Horst-Dieter *Wasel-Nielen; DE, Werner *Klose; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Højalkaliske bejdse- eller rensmidler samt anvendelse heraf**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4946-82

Til bejdning og/eller rensning af overflader, der består af aluminium eller indeholder aluminium, kan der anvendes højalkaliske bejdse- eller rensmidler på basis af vandige alkalimetahydroxidopløsninger, der indeholder mindst én alifatisk phosphorsyremono- eller -dialkylester med 1-6 carbonatomer i alkylgruppen eller mindst et salt af disse estere.

DK 153648 B

0

Den foreliggende opfindelse angår højalkaliske bejdse- og/eller rensemidler på basis af alkalimetalhydroxidopløsninger, især sådanne til bejdsning af overflader af aluminium eller aluminiumlegeringer, fortrinsvis dog til fjernelse eller opløsning af aluminiumfolier eller papirkascherede aluminiumfolier eller aluminiumkascherede papiretiketter, såsom det er tilfældet f.eks. ved fjernelsen af etiketterne fra flasker i automatiske flaskerensningsanlæg.

10

Flaskerensningsmidler er flydende eller pulverformige blandinger. De kendte midler består overvejende af polymere phosphater og/eller organiske kompleksdannere, f.eks. phosphonsyrer, og/eller nitrogenholdige kompleksdannere, såsom ethylendiamintetraæddikesyre eller nitrilotriæddikesyre og/eller salte heraf, eller gluconsyrer eller salte heraf og overvejende skumhæmmende tensider.

15

Phosphater skaber ikke blot forudsætningen for en god hårdhedsmaskering, f.eks. i renseluden i en flaske-
rensemaskine, men sørger foruden for en god renselvirkning også for den nødvendige smudsbærerevne. Det er imidlertid en ulempe, at polymerphosphaterne i alkali-
metalhydroxidopløsningerne i løbet af kort tid nedbrydes hydrolytisk til uvirksomme ortho- og pyrophosphater ved gennemsnitlige temperaturer på 40-85°C i flaskerense-
maskinerne.

25

Phosphonsyrer tjener overvejende som sekvestreringsmidler for vandets hårdhedsdannere. De er ganske vist alkalistabile og varmebestandige, men de formindsker de vandige alkalimetalhydroxidopløsningers aktivitet og bevirker f.eks. derved en dårligere fjernelse af etiketterne fra flaskerne, især fjernelsen af papirkascherede alu-folier eller alukascherede papiretiketter. Dette kræver derfor en forhøjelse af lud-temperaturen og/eller -koncentrationen og har således til
følge, at der fås en dårligere økonomi for renselanlæggene.

35

0

Gluconsyrer eller salte heraf er kun betinget anvendelige i de højalkaliske renseludvasker, da deres bindeevne til Ca^{++} - og Mg^{++} -ioner aftager stærkt ved de høje temperaturer i flaskerensemaskinen.

5

Nitrogenholdige kompleksdannere, såsom nitrilotrieddikesyre eller ethylendiamintetraeddikesyre eller salte heraf, har i flaskerensemidlerne den funktion at forhindre dannelse af belægninger og sten stammende fra vandets hårdhedsdannere. Endvidere bevirker de på grund af deres gode kompleksdannelsesevne overfor metalioner en god løsningen af papirkascherede alu-folier fra flasker. Disse nitrogenholdige kompleksdannere har dog den ulempe, at deres anvendelse må forkastes på grund af faren for tungmetal-remobilisering og dermed forhøjelse af koncentrationen af tungmetaller i overfladevand. En yderligere ulempe er det, at en tilsætning af skumhæmmende tensider, f.eks. aminopolyglycolkondensater, til renspreparaterne i nærværelse af disse kompleksdannere, kun er mulig med store, økonomisk uinteressante mængder opløsningsformidlere.

15

Den foreliggende opfindelse har til formål at overvinde ulemperne ved de kendte højalkaliske bejdse- og rensmidler på basis af alkalimetahydroxidopløsninger.

25

Dette formål kunne overraskende nok opfyldes med sådanne produkter, som udviser et indhold på mindst én alifatisk phosphorsyremono- eller dialkylester med 1 til 6 carbonatomer i alkylgruppen eller mindst et salt af denne ester.

30

Som særligt egnet har vist sig midler, der udmærker sig ved et indhold af en phosphorsyreesterblanding, som ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.645.211 fremstilles ved omsætning af n-butanol, ethylen-glycol og P_4O_{10} i molforholdet 2:2:1, idet reaktionskomponenterne blandes og æltes i 1 til 6 timer ved temperaturer mellem 0 og 120°C under udelukkelse af fugtighed og i en atmosfære af en indifferent gas, og reaktionsproduktet afkøles efter endt reaktion.

35

0

Som regel indeholder de her omhandlede midler 0,01 til 30 vægtprocent af den nævnte ester eller esterblanding eller salte heraf, 0,5 til 50 vægtprocent alkalimetahydroxid og resten vand.

5

Den foreliggende opfindelse angår desuden midler, som foruden den nævnte ester eller esterblanding eller salte heraf og alkalimetahydroxidet indeholder 0,5 til 5,0 vægtprocent mono-(2-ethylhexyl)phosphorsyreester.

10 Dette produkt understøtter den her omhandlede phosphorsyreesters bejdse- og renservirkning på grund af de overfladespændingssænkende eller befugtende egenskaber.

De her omhandlede midler anvendes især til bejdsning og/eller rensning af overflader, der består af aluminium eller indeholder aluminium, fortrinsvis i flaskerenseanlæg til fjernelse eller opløsning af aluminiumfolier, papir-
15 kascherede aluminiumfolier eller aluminiumkascherede papiretiketter på flasker. Disse midler kan også anvendes til bejdsning eller afgratning af genstande, der består af aluminium eller aluminiumlegeringer eller lignende letmetal-
20 legeringer.

Som det fremgår af de følgende eksempler, kan der til de her omhandlede produkter sættes yderligere komponenter, som er anvendelige i kendte midler af tilsvarende art.

25

Selv om det ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.645.209 er kendt at anvende kortkædede phosphorsyrealkylestere til maskinel klarskylning af genstande med hård overflade, især af service eller glas, var det ikke nærliggende for en fagmand at anvende disse estere i de
30 her omhandlede midler.

Ved et klarskyllemiddel sættes produktet til det indkommende ledningsvand ved opvaskemaskinens klarskylning, således at skyllevæsken derefter løber bedre af det befugtede glas og service, og således at servicet lettere tørres. Herved undgås forekomsten af pletter af
35 vand på de rengjorte ting. Klarskyllemidler er ikke egnede til rensning eller især bejdsning af overflader, især overflader, der består af aluminium eller indeholder dette metal.

0

En sådan bejdsevirkning hos denne phosphorsyreester kunne heller ikke forventes, da det ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.941.419 er kendt, at denne ester eller salte heraf tjener som middel til hindring af korrosion af metaller, dvs. til beskyttelse af overfladerne af metaller.

5

I forhold til de kendte produkter besidder de her omhandlede midler foruden den fordel, at de i ringe anvendelsesmængder i blanding med alkalimetahydroxid i vandigt medium i væsentlig grad forstærker bejdse- og renservirkningen på overflader af aluminium og aluminiumlegeringer, desuden den egenskab, at de øger klarglans-effekten på overfladerne eller i vid udstrækning hindrer en filmdannelse af alkalimetal- og/eller calciumaflejringer.

10

Desuden udlignes de ufordelagtige virkninger fra gængse komponenter, f.eks. i flaskerensmidler, næsten fuldstændigt ved anvendelsen af de nævnte phosphorsyreestere. F.eks. sker der en fuldstændig udligning af aktivitetsformindskelsen i renseluden, der overvejende består af vandig alkalimetalhydroxidopløsning i automatiske flaskerenseanlæg, der skyldes den inhiberende virkning af eventuelt anvendte phosphorsyrer, uden at der sker tab af sekvestreringsvirkningen.

15

Antiskummidler, dvs. svagtskummende eller skumdæpende tensider, kan uden problemer indarbejdes i rensmiddelpræparater, fordi de her omhandlede phosphorsyreestere udviser opløsningsformidlende egenskaber.

20

De i det følgende anførte eksempler tjener til nærmere belysning af opfindelsen uden at være begrænsende herfor.

25

Eksempel 1

Der fremstilles opløsninger af vand (komponent A), natriumhydroxid (komponent B) og omsætningsproduktet af P_4O_{10} med n-butanol og ethylenglycol i molforholdet 1:2:2, som beskrevet i eksempel 1 i tysk patentskrift nr. 2.645.211 (komponent C), i følgende blandingsforhold:

30

35

0

	Komponent A	:	Komponent B	:	Komponent C
a)	1	:	1,00	:	0,00
b)	1	:	0,99	:	0,01
c)	1	:	0,98	:	0,02
d)	1	:	0,95	:	0,05
e)	1	:	0,90	:	0,10
f)	1	:	0,85	:	0,15
g)	1	:	0,80	:	0,20

5

10

og bringes i kontakt med aluminiumprøveplader, idet disse neddyppes i de ovenfor anførte opløsninger a) - g) i et tidsrum af 0,5 timer ved en reaktionstemperatur på 60-100°C. Derefter skylles prøvepladerne med vand, tørres, og vægtforskellen bestemmes.

15

I tabellen er anført stigningen i bejdsevirkningen hos komponent C i vægtprocent, baseret på vægtforskellen for aluminiumpladen ud fra prøveopløsningen a) $\hat{=}$ 100 vægtprocent aluminium-nedbrydning:

20

Al-nedbrydning:

a)	100
b)	280
c)	232
d)	184
e)	136
f)	116
g)	100

25

30

Disse resultater viser, at komponent C ifølge eksempel 1 b) opløser næsten 3 gange så meget aluminium i forhold til eksempel 1 a), selv om komponent C som stærkt surt produkt forbruger NaOH til neutralisering.

35

0

Eksempel 2

Bestående af komponenterne ifølge eksempel 1 fremstilles der opløsninger i de nedenfor anførte mængdeforhold, dog neutraliseres komponenten C forinden med NaOH. Afprøvningen gennemføres ved hjælp af et forsøg med neddykning af aluminiumprøveplader ved 80°C i 1 time.

	Komponent A	:	Komponent B	:	Komponent C
1.	99,00 dele		1 del		0 dele
2.	98,99 dele		1 del		0,01 dele
3.	98,90 dele		1 del		0,10 dele
4.	98,80 dele		1 del		0,20 dele
5.	98,60 dele		1 del		0,40 dele
6.	98,40 dele		1 del		0,60 dele
7.	98,20 dele		1 del		0,80 dele

Den herved bestemte vægtforskel for aluminiumpladerne andrager:

1.	5,2 g
2.	5,4 g
3.	6,7 g
4.	6,8 g
5.	6,8 g
6.	6,1 g
7.	4,8 g

Koncentrationsrækken gennemføres f.eks. svarende til koncentrationen af aktivt stof i flaskerensmidler i flaskerensmaskiner. Resultaterne betyder, at allerede en koncentration på 0,1 vægtprocent komponent C ifølge eksempel 1 i en 1 vægtprocent's natriumhydroxidopløsning er tilstrækkelig til at øge bejdsevirkningen på aluminiumoverflader på en sådan måde, at det efter teknikens stadi ville være nødvendigt med mindst en 1,5 vægtprocent's natriumhydroxidopløsning for at opnås samme resultater.

0

Eksempel 3

I et flaskerenseforsøgsanlæg afprøves de her omhandlede phosphorsyreestere i et flaskerensepræparat, der fortrinsvis består af

5

1. 25 vægtprocent af omsætningsproduktet fra P_4O_{10} med n-butanol og ethylenglycol i molforholdet 1:2:2, fremstillet ifølge eksempel 1 i tysk patentskrift nr. 2.645.211,

2. 10 vægtprocent polyacrylsyre med en kondensationsgrad på 17 - 200,

10

3. 2 vægtprocent phosphocarboxylsyre, fortrinsvis 1,2,4-tricarboxybutan-2-phosphonsyre,

4. 1,25 vægtprocent mono-(2-ethylhexyl)-phosphorsyreester,

5. 4,4 vægtprocent ikke-ioniske tensider og/eller antiskummidler,

15

6. 15,75 vægtprocent organiske opløsningsformidlere, fortrinsvis fra gruppen glycoler og/eller alkoholer,

ad 100 vægtprocent vand

i opløsninger bestående af

A) 99 dele vand og 1 del NaOH

20

B) 98,5 dele vand og 1,5 del NaOH

C) 98 dele vand og 2,0 dele NaOH

i følgende anvendelseskoncentrationer, idet aluminiumprøvepladerne er neddyppet i et tidsrum på 1 time ved $80^{\circ}C$ i prøveopløsningerne A) - C). Derefter bestemmes vægtforskellen.

25

Anvendelseskoncentrationen af det ovenfor anførte rensmiddel hver gang i opløsningerne A) - C) :

I 0,00 vægt-%

II 0,10 vægt-%

30

III 0,20 vægt-%

IV 0,30 vægt-%

V 0,40 vægt-%

Vægtforskellen for aluminiumprøvepladerne i $g/h/80^{\circ}C$:

35

0

A I	5,2	B I	6,5	C I	7,8
A II	5,5	B II	8,6	C II	10,2
A III	5,7	B III	8,7	C III	10,4
A IV	5,9	B IV	8,7	C IV	10,5
5 A V	6,1	B V	8,8	C V	10,5

10 Samtidigt afprøves renseluden A IV på en sådan måde, at der over et tidsrum på 1 time blev foretaget vejninger af aluminiumprøvepladerne efter hver gang 10 minutter ved 80°C.

Ved dette forsøg blev det konstateret, at vægtforskellen for aluminiumpladen i opløsningen A I = en 1 procent's NaOH-opløsning opnås med opløsningen A IV efter 38 minutter.

15 Eksempel 4

Flaskerensmidlet ifølge eksempel 3 afprøves overvejende med hensyn til en upåklagelig fjernelse af etiketter fra flasker i en flaskerensmaskine i ludbadet I med en flaskegennemstrømning på 1500 pr. time og m³ lud ved en temperatur på 80°C i løbet af ca. 4 måneder ved en daglig dosering på 0,05 til 0,10 vægtprocent i en 1 vægtprocent's natriumhydroxidopløsning. Desuden foretages der løbende en kontrol af renseeffekten, klarglansen og ludstandtiden eller ludens tilsmudsning.

25 Fjernelsen af etiketterne (ca. 70% papiretiketter af forskellige papirkvaliteter og 30% papirkascherede aluminiumfolier eller aluminiumkascherede papiretiketter) og påføringen af lim foregik uden problemer. De løsnede papiretiketter var for så vidt kun angrebet således, at aluminiummet 30 på etiketterne var løsnat, dvs. faststofandelen i ludbadet var meget ringe. Denne kendsgerning muliggjorde den relativt lange ludstandtid med en belastning på ca. 600.000 - 700.000 flasker/m³ lud. Flaskernes klarglanseffekt var optimal, og en efterfølgende opfyldning med højkulsyreholdige drikke 35 kunne gennemføres uden tekniske problemer. Under forsøget, der varede i ca. 4 måneder, blev der kun konstateret en ringe vandstensdannelse i form af et hvidt slør, selv om renseluden var blandet med brøndvand med 26°C.

0

P A T E N T K R A V .

1. Højalkaliske bejdse- eller rensemidler på basis af vandige alkalimetahydroxidopløsninger, k e n d e - t e g n e t ved, at de indeholder mindst én aliphatisk phosphorsyremono- eller -dialkylester med 1-6 carbonatomer i alkylgruppen eller mindst et salt af disse estere.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en phosphorsyreesterblanding, der er fremstillet ved omsætning af n-butanol, ethylenglycol og P_4O_{10} i et molforhold på 2:2:1, idet reaktionskomponenterne blandes og æltes i 1 til 6 timer ved temperaturer mellem 0 og $120^{\circ}C$ under udelukkelse af fugtighed og i en atmosfære af indifferent gas, hvorpå reaktionsproduktet afkøles efter endt reaktion.

3. Middel ifølge kravene 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,01 - 30 vægtprocent af den nævnte ester eller esterblanding eller salte heraf, 0,5 - 50 vægtprocent alkalimetahydroxid og resten vand.

4. Middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,5 - 5,0 vægtprocent mono-(2-ethylhexyl)-phosphorsyreester, foruden esteren eller esterblandingen eller salte heraf og alkalimetahydroxidet.

5. Anvendelse af et middel ifølge ethvert af kravene 1 til 4 til bejdsning og/eller rensning af overflader, der består af aluminium eller indeholder aluminium.

6. Anvendelse af et middel ifølge krav 5 i flaske-rensningen til løsningen eller opløsning af aluminium-folier, papirkascherede aluminiumfolier eller aluminium-kascherede papiretiketter på flasker.

30

35