

INSTITUT FÜR KORROSIONSSCHUTZ DRESDEN GMBH

Privatwirtschaftliche Forschungsstelle



Beratung - Schadensfallaufklärung - Qualitätssicherung - Forschung - Prüfung

Akkreditiertes Prüflabor für Korrosion, Korrosionsschutz und Korrosionsanalytik 20351 871 7100
 DAR-Registriernummer: DAP-PL-1131.00
 Fax 0351 871 7150

Institut im Verbund der Technischen Akademie Wuppertal e. V.

0351 871 7123

Institut an der TU Bergakademie Freiberg

Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH • Gostritzer Str. 61-63 • 01217 Dresden

Abschlussbericht

Thema: Industriereiniger für Metalle aus nachwachsenden

Rohstoffen (Industriereiniger)

Förderung: Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Aktenzeichen: 22446-31

Verfasser: Dipl.-Chem. Ulrich Stieglitz

Zuwendungsempfänger: Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH (IKS)

Gostritzer Straße 61-63

01217 Dresden

Kooperationspartner 1: NABU-Oberflächentechnik GmbH (NABU)

Werksweg 2 92551 Stulln

Kooperationspartner 2: Friedrich-Schiller-Universität Jena

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)

Lessingstraße 12

07743 Jena

Projektbeginn: 01.05.2005
Projektende: 30.04.2008
Laufzeit des Vorhabens: 3 Jahre

Berichts-Nr.: FB 500/01/08

Dresden, Juli 2008

Inhaltsverzeichnis

- 1 Zusammenfassung
- 2 Anlass und Zielsetzung des Projektes
- 3 Problematik und Stand der Technik
- 4 Arbeitsschritte
- 4.1 Ist-Standsanalyse
- 4.2 Verifizierung von Reinigerkomponenten
- 4.3 Beschaffung des Testmaterials
- 4.4 Charakterisierung von Wirkstoffen
- 4.5 Erarbeitung neuer Reinigerformulierungen
- 4.6 Bewertung alternativer Reiniger
- 4.7 Erarbeitung von Methoden zur Prozesskontrolle
- 4.8 Erprobung neuer Reiniger
- 4.9 Analytik und Prozessbegleitung
- 4.10 Optimierung ausgewählter Reinigerformulierungen
- 4.11 Erstellung von Ökobilanzen
- 5 Angewandte Methoden
- 5.1 Produktentwicklung
- 5.2 Durchführung von Entfettungsversuchen
- 5.3 Anwendungstechnische Bewertung
- 6 Ergebnisse
- 6.1 Ist-Stand eines Referenzreinigers
- 6.2 Eigenschaften von Wirkstoffen
- 6.2.1 Auswahl geeigneter Alkylpolyglucoside
- 6.2.2 Bewertung organischer Builder
- 6.2.3 Einsatz von Co-Tensiden
- 6.2.4 Eigenschaften der N-Alkanoyl-N-methylglucamide
- 6.3 Variation der Entfettungsbedingungen
- 6.4 Bewertung neuer Reinigerformulierungen
- 6.4.1 Einsatz von Alkylpolyglucosid
- 6.4.2 Co-Tenside und organische Builder
- 6.5 Arbeiten zur Optimierung
- 6.5.1 Builder und Komplexbildner
- 6.5.2 Variation der Tenside
- 6.5.3 Einfluss des Co-Tensides
- 6.5.4 Wirkstoffkonzentration und Entfettungsbedingungen
- 6.5.5 Variation von Tensid, Co-Tensid und Builder
- 6.6 Erprobung einiger Reiniger
- 6.7 Prozesskontrolle
- 6.8 Schaumverhalten der untersuchten Tenside
- 6.9 Schaumkontrolle
- 6.9.1 Testsubstanzen zur Schaumreduktion
- 6.9.2 Entschäumer aus nachwachsenden Rohstoffen
- 6.9.3 Polysiloxane als Entschäumer
- 6.9.4 Einfluss der Konzentration
- 6.10 Demulgierung von Entfettungsbädern
- 6.11 Kostenbetrachtung
- 7 Diskussion
- 8 Öffentlichkeitsarbeit
- 9 Fazit
- 10 Literatur

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Allgemeiner Aufbau eines alkalischen Beizentfetters für Aluminium
Tabelle 2:	Durchführung von Entfettungsversuchen im Labor
Tabelle 3:	Richtwerte der Entfettungstechnologie
Tabelle 4:	Auswahl von Alkylpolyglucosiden
Tabelle 5:	Auswahl organischer Builder
Tabelle 6:	Co-Tenside für Alkylpolyglucoside
Tabelle 7:	Verringerung des Anteils der Co-Tenside
Tabelle 8:	Binäre und ternäre Tensidgemische
Tabelle 9:	N-Alkanoyl-N-methylglucamide als Co-Tenside
Tabelle 10:	Variation der Testöle und Entfettungsbedingungen
Tabelle 11:	Ergebnisse für Reinigerformulierungen mit Alkylpolyglucosid
Tabelle 12:	Ergebnisse für Reinigerformulierungen mit Co-Tensid
Tabelle 13:	Variation von Builder und Komplexbildner in Reinigerformulierungen,
	phosphatfreie und carbonatfreie Varianten
Tabelle 14:	Variation von Alkylpolyglucosiden in Reinigerformulierungen
Tabelle 15:	Alkylglucosecarboxylat als Co-Tensid für Alkylpolyglucoside
	in Reinigerformulierungen
Tabelle 16:	Reinigeroptimierung durch Variation von Builder,
	Wirkstoffkonzentration und Entfettungsbedingungen
Tabelle 17:	Reinigeroptimierung durch Variation von Tensid, Co-Tensid
	und Builder
Tabelle 18:	Erprobung ausgewählter Reinigerformulierungen im Spritzverfahren
Tabelle 19:	Schaumentwicklung ausgewählter Tenside aus nachwachsenden
	Rohstoffen
Tabelle 20:	Entschäumung von Reinigerformulierungen durch Testsubstanzen
Tabelle 21:	Entschäumer, die meist auf nachwachsenden
	Rohstoffen basieren
Tabelle 22:	Entschäumer auf der Basis von Polysiloxanen und organisch
	modifizierten Polysiloxanen
Tabelle 23:	Einfluss der Entschäumerkonzentration
Tabelle 24:	Testrezepturen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe
Tabelle 25:	Übersicht der Ergebnisse

Verzeichnis der Abbildungen

- Abbildung 1: Apparatur zur Entfettung nach dem Spritzverfahren
- Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit des Schaumverhaltens einer Reinigerformulierung auf der Basis von Alkylpolyglucosid
- Abbildung 3: Schaumverhalten verschiedener Tenside bei Raumtemperatur

6

1 Zusammenfassung

- Das Vorhaben beschäftigt sich allgemein betrachtet mit dem Einsatz von Komponenten aus nachwachsenden Rohstoffen für wässrige Industriereiniger von Metalloberflächen. Im Einzelnen wurde ein alkalischer Beizentfetter für Aluminium entwickelt, der zusätzlich einen besonders für die Aufbringung von Konversionsüberzügen notwendigen, relativ geringen Metallabtrag bewirkt.
- Im Labormaßstab wurden Entfettungsversuche zur Bewertung gereinigter Oberflächen durchgeführt. Diese Arbeiten schlossen auch die Ermittlung spezieller Eigenschaften von Entfettungsbädern ein. Die Untersuchung einzelner Gruppen von Reinigerwirkstoffen erfolgte mit speziell angepassten Modell-Reinigern. Außerdem wurden aufbauend darauf komplexe Reinigerformulierungen in die Untersuchungen einbezogen.
- Aus den verfügbaren Tensidtypen wurde das am besten geeignete Alkylpolyglucosid ausgewählt. Ein Vorzugstensid besteht aus Alkylketten mit einer breiten Verteilung von deren Länge, die zwischen 8 und 14 Kohlenstoffatomen pro Molekül liegt.
- In einem Screening wurden verschiedene organische Builder (Gerüststoffe) hinsichtlich ihrer Wirkung überprüft. Die geringsten Restbefettungen wurden mit Citrat, Gluconat, Proteinderivat und Iminodisuccinat erhalten.
- Zur Verbesserung der Entfettungswirkung bei relativ niedrigen Tensidkonzentrationen wurden nichtionische und anionische Co-Tenside für Alkylpolyglucosid verwendet, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.
- Als Co-Tenside erwiesen sich Alkylglucosecarboxylat, Alkylaminoxid und Alkylsulfat (alle aus nachwachsenden Rohstoffen) als am besten geeignet.
 Untersucht wurden Anteile der Co-Tenside von 20, 40 und 60 %. Die Entfettungswirkung war bei einem Anteil des Co-Tensides von 40 % am besten und ließ sich durch eine Erhöhung auf 60 % nicht weiter steigern.
- Mit Reinigerformulierungen, die 100 % Alkylpolyglucosid enthalten, wurden Restbefettungen von etwa 20 mgC/m² erreicht. Durch die Zugabe von 40 % Alkylaminoxid, das aus nachwachsenden Rohstoffen entsteht, wurden die Restbefettungen weiter auf extrem niedrige Werte von 2 5 mgC/m² im Tauchverfahren gesenkt.
- Durch einen Referenzreiniger auf Basis der Petrochemie wurden im Tauchverfahren Restbefettungen von etwa 1 mgC/m² und wasserbenetzbare Oberflächen erreicht. Der Referenzreiniger diente zur Ermittlung des Ist-Standes alkalischer Beizentfetter für Aluminium. Die Entfettungswirkung und technologische Kenngrößen des Entfettungsvorganges wurden ermittelt.

- Verschiedene Reiniger, die auf dem Tensidsystem Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid basieren, wurden einer Erprobung im Spritzverfahren unterzogen. Dabei kam es zu einer Reduzierung der Restkohlenstoff-Belegung auf etwa 1 mgC/m², wenn die volle Beizwirkung des Reinigers vorhanden war. Bei der Entfettung im Spritzverfahren wurden wasserbenetzbare Oberflächen erhalten.
- Eine entscheidende Verbesserung der Entfettungswirkung gelang im Tauchverfahren durch den Einsatz eines weiteren Co-Tensides, wobei eine Restkohlenstoff-Belegung von 1 mgC/m² erreicht wurde. Die zusätzliche Variation des Alkylpolyglucosides brachte eine Senkung der Restbefettung auf 0,5 mgC/m² im Tauchverfahren. Wasserbenetzbare Oberflächen wurden dabei erhalten.
- Die meisten untersuchten Tenside, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, bilden stabile Schäume. Die gleiche Aussage kann für Tenside auf Basis der Petrochemie getroffen werden. Andererseits steht Isoalkylpolyglucosid als schaumarmes Tensid zur Verfügung. Wie Tenside auf Basis der Petrochemie, erfordern Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen daher den Einsatz von Entschäumern für die Anwendung im Spritzverfahren.
- Zur Entschäumung von Reinigern auf Basis der Alkylpolyglucoside sind Fettalkohole, wie der aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbare Oleylalkohol, als Komponenten für Entschäumer denkbar. Mit Polysiloxanen und organisch modifizierten Polysiloxanen lassen sich Alkylpolyglucoside meist sehr gut entschäumen.
- Bezüglich der Kategorien Entfettungswirkung, Reinigereigenschaften, Ökobilanzierung und technische Nutzbarkeit wurden alle Zielstellungen des Vorhabens erreicht. Die Kosten für Testrezepturen aus nachwachsenden Rohstoffen werden im Vergleich zu einem Referenzreiniger auf Basis der Petrochemie in einer vergleichbaren Größenordnung erwartet.
- Aus der Ökobilanzierung geht hervor, dass die CO₂-Emissionen durch den Einsatz von Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen deutlich abnehmen (siehe Abschlussbericht des ITUC der Uni Jena).
- Die Ziele des Projektes wurden erreicht. Die Voraussetzungen zur Überführung der Ergebnisse des Projektes in die Praxis sind damit erfüllt.

2 Anlass und Zielsetzung des Projektes

Das Vorhaben beschäftigt sich mit dem Einsatz nachwachsender Rohstoffe für wässrige Industriereiniger von Metalloberflächen. Die genannten Industriereiniger dienen vor allem zum Reinigen und Entfetten vor Beizvorgängen oder dem Aufbringen von Konversionsüberzügen, metallischen Überzügen und organischen Beschichtungen.

Ein Umweltproblem besteht darin, dass wässrige Industriereiniger für die Vorbereitung von Metalloberflächen auf industrielle Korrosionsschutzverfahren unter Verwendung fossiler Rohstoffe hergestellt werden. Das gilt sowohl für die organischen Tenside als auch für die gewöhnlich anorganischen Gerüststoffe von Metallreinigern.

Damit ist ein unwiederbringlicher Ressourcenverbrauch verbunden. Außerdem entstehen entsprechende Emissionen von Kohlenstoffdioxid, wodurch ein Beitrag zum so genannten Treibhauseffekt geleistet wird.

Bei verschiedenen Stoffklassen von Reinigerkomponenten ist die Bioverträglichkeit nicht immer ausreichend gegeben. Entstehende Abbauprodukte sind teilweise nicht unbedenklich hinsichtlich ihrer Umwelttoxizität. Phosphate bewirken wegen einer Düngewirkung die Eutrophierung von Gewässern.

Die Zielstellung des Vorhabens besteht deshalb in einer Änderung der Rohstoffbasis von Reinigerwirkstoffen. Diese beinhaltet die Substitution fossiler Ausgangsmaterialien durch nachwachsende Rohstoffe, verbunden mit einer Reduzierung des Verbrauches fossiler Rohstoffe.

Dadurch wird außerdem eine Verbesserung der Ökobilanz, darunter der Kohlenstoffdioxid-Bilanz und der Umweltverträglichkeit angestrebt. Durch die geplanten Maßnahmen soll eine Umweltentlastung auf mehreren Ebenen erreicht werden.

Zu den Zielen des Vorhabens gehören weiterhin die Verbesserung der Biokompatibilität, die Verringerung der Ökotoxizität, die Verringerung der Aufsalzung von Abwässern und die Vermeidung der Gewässereutrophierung durch Phosphate.

Der vorgesehene Lösungsweg beinhaltet den Einsatz neuer Stoffklassen aus nachwachsenden Rohstoffen als Reinigerkomponenten.

Als Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen werden vor allem Alkylpolyglucoside in die Untersuchungen einbezogen. Als Builder aus nachwachsenden Rohstoffen dienen z. B. Derivate von Cellulose und Lignin, die polymere Anionen bilden. Alkalische Industriereiniger stehen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Die Überführung von Laborergebnissen in die Praxis wird durch die Einbeziehung eines Herstellers von Industriereinigern einschließlich Produktentwicklung, technischer Erprobung und Vermarktung gesichert.

Ein weiterer Kooperationspartner übernimmt die Erstellung vergleichender Ökobilanzen für wässrige Metallreiniger in Abhängigkeit von der Rohstoffbasis.

3 Problematik und Stand der Technik

Die Oberflächenvorbehandlung von Metalloberflächen für Korrosionsschutzverfahren erfolgt vorwiegend mit wässrigen Industriereinigern, die aus Tensiden und Gerüststoffen aufgebaut sind. Im Gegensatz dazu spielen für dieses Anwendungsgebiet Reiniger aus organischen Lösemitteln insgesamt gesehen eine untergeordnete Rolle. Pflanzenölester werden teilweise als Lösemittelreiniger verwendet.

Wässrige Industriereiniger für Metalloberflächen werden meist nach ihrem pH-Wert eingeteilt [1]. Die größte Bedeutung haben dabei alkalische Reiniger erlangt. Meist erreichen sie die beste Entfettungswirkung. Alkalische und saure Reiniger dienen zum kombinierten Entfetten und Beizen von Aluminium in einem gemeinsamen Behandlungsschritt und werden deshalb als Beizentfetter bezeichnet. Sie sind daher besonders für vereinfachte Vorbehandlungstechnologien mit wenigen Einzelstufen, wie sie in KMU-Betrieben eingesetzt werden, von Bedeutung. Zum kombinierten Entfetten und Phosphatieren, beispielsweise von Stahl, werden schwach saure Reiniger eingesetzt. Neutralreiniger eignen sich im Korrosionsschutz wegen ihrer begrenzten Entfettungswirkung meist für eine Vorreinigung.

In allen Gruppen dieser wässrigen Industriereiniger werden Tenside zum Benetzen, Entfetten, Emulgieren und Dispergieren verwendet. Alkalische Industriereiniger für Metalle enthalten außerdem als zweite wichtige Komponente Gerüststoffe, die auch als Builder bezeichnet werden. Dazu kommen ergänzend Stoffe wie Pufferungssubstanzen, Komplexbildner, Schaumregulatoren, Korrosionsinhibitoren und Lösungsvermittler.

Sowohl die organischen Tenside als auch die gewöhnlich anorganischen Gerüststoffe für Metallreiniger werden unter Verwendung fossiler Rohstoffe wie z. B. Erdöl, Erdgas, Kohle, Steinsalz, Apatit und weiterer mineralischer Komponenten hergestellt. Damit ist ein unwiederbringlicher Ressourcenverbrauch verbunden. Außerdem entstehen erhebliche Emissionen von Kohlenstoffdioxid. Der so genannte Treibhauseffekt wird dadurch verstärkt.

Die in wässrigen Industriereinigern verwendeten Inhaltsstoffe erfüllen überwiegend die gesetzlichen Vorgaben zur biologischen Abbaubarkeit. Unter anaeroben Bedingungen und für bestimmte Hilfsstoffe ist die biologische Abbaubarkeit jedoch teilweise eingeschränkt. Bei verschiedenen technischen Stoffklassen ist die Bioverträglichkeit nicht immer ausreichend gegeben.

Entstehende Abbauprodukte sind teilweise nicht unbedenklich hinsichtlich ihrer Umwelttoxizität. Anorganische Gerüststoffe führen zu einer Aufsalzung von Abwässern. Phosphate bewirken wegen ihrer Düngewirkung eine Eutrophierung von Gewässern.

Im Gegensatz dazu ist die Herstellung organischer Inhaltsstoffe von wässrigen Industriereinigern für Metalloberflächen auch auf der Basis nachwachsender Rohstoffe möglich.

Durch Biosynthese entsteht weltweit jährlich eine Biomasse von etwa 170 Mrd. t, wobei 75 % auf Kohlenhydrate, 20 % auf Lignin und 5 % auf sonstige Stoffe wie z. B. Öle, Fette und Proteine entfallen [2]. Davon werden von den Menschen lediglich 6 Mrd. t/a genutzt und 300 Mio t/a entfallen auf eine Verwendung außerhalb des Nahrungsmittelsektors.

Daraus kann abgeleitet werden, dass nachwachsende Rohstoffe über ein erhebliches Potenzial verfügen und dass deren Nutzung bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist.

Organische Reinigerbestandteile wie Tenside und Gerüststoffe können aus den nachwachsenden Rohstoffen Stärke, Saccharose, Glucose, Sorbitol, Isomaltulose, Zellulose und Pflanzenöle hergestellt werden [2 - 4]. Citronensäure ist fermentativ aus Glucose zugänglich. Glycerin entsteht in großen Mengen bei der Biodieselproduktion und auch bei der Fettspaltung [5]. Lignin wird als Nebenprodukt der Zellstoffproduktion bisher kaum genutzt, sondern meist verbrannt.

Als Tenside auf Basis der Petrochemie für Metallreiniger werden vor allem anionische und nichtionische Tenside verwendet. Dazu gehören Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Carbonsäureamidsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfate und Fettaminethoxylate [6].

Die Substitution dieser konventionellen Tenside kann durch ein umfangreiches Sortiment von Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen entsprechend der folgenden Aufstellung erfolgen:

-	Alkylpolyglucoside	(90.000 t/a),	[3]
-	N-Alkylglucamine		[4, 7]
-	N-Acylglucamide		[7]
-	Sorbitanfettsäureester	(>10.000 t/a),	[3]
	E 491 - E 495 (Emulgatoren)		
-	Saccharosemonofettsäureester	(2.000 t/a),	[3]
	waschaktiv oder Emulgator, E 473		
-	Zuckerglyceride		
	E 474 (Emulgator)		
-	Mono- und Diglyceride von Fettsäu	ren	
	E 471, E 472 (Emulgatoren)		
-	Alkylglucosidether		[8]

-	Glycolipide		[9]
-	N-Acylaminosäuren		[10]
-	Eiweißfettsäurekondensate	(20.000 - 40.000 t/a),	[10]
-	Geminitenside		[10]
-	Aminosäure-Diglyceride		[10]
-	Alkylsulfate (und Alkylethersulfate)	(1.400.000 t/a),	[11]
	Die Alkylkette stammt hierbei aus na	achwachsenden Rohsto	offen.

Der Einsatz von Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen in wässrigen Industriereinigern für Metalloberflächen ist nicht generell Stand der Technik.

Die Anwendung von Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen erfolgt bisher hauptsächlich auf der Metallreinigung analogen Anwendungsgebieten für überwiegend nichtmetallische Substrate. Dazu gehören vor allem Waschmittel, Allzweckreiniger im Haushalt, Spülmittel, Körperpflegeprodukte, Textilhilfsmittel und technische Reiniger (Nahrungs- und Getränkeindustrie).

Für einen Einsatz in wässrigen Industriereinigern für Metalloberflächen eignen sich besonders Alkylpolyglucoside. Als weitere Tenside kommen beispielsweise N-Alkylglucamine, N-Acylglucamide und Saccharosemonofettsäureester in Frage.

Alkylpolyglucoside werden aus Kohlenhydraten, wie z. B. Stärke und Pflanzenöl bzw. Fettalkoholen, hergestellt [3, 12]. Prinzipiell können die Eigenschaften durch eine Verlängerung der Alkylkette in Richtung Emulgator und Entschäumer variiert werden [8]. Alkylpolyglucoside dienen zur Formulierung von Waschmitteln, Reinigungsmitteln und Körperpflegeprodukten [11, 13]. Außerdem finden Alkylpolyglucoside in der Textilveredlung und zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln Verwendung. Die physikochemischen Eigenschaften von Alkylpolyglucosiden wie Phasenverhalten, Grenzflächeneigenschaften, Rheologie und die Bildung von Mikroemulsionen weisen auf interessante anwendungstechnische Eigenschaften hin [14 - 17]. N-Alkylglucamine werden aus Zucker und Fettaminen erhalten und N-Acylglucamide durch die Umsetzung von Fettsäuremethylestern mit Glucaminen synthetisiert [3, 4]. Sie spielen bisher eine begrenzte Rolle. Jedoch wird eine wachsende Anwendung erwartet [7]. Alkylglucoseamide werden als Waschmittelinhaltsstoffe gelistet.

Gerüststoffe (Builder) verbessern die Wirkung von Tensiden durch Synergieeffekte und steigern auf diese Weise die Entfettungswirkung entscheidend. In wässrigen Industriereinigern für Metalloberflächen werden bisher vorwiegend anorganische Salze und Hydroxide eingesetzt. Dazu gehören Carbonate, Phosphate, Silikate, Borate und Alkalihydroxide [6].

Als Phosphatersatzstoffe in wässrigen Metallreinigern sind Aminopolycarbonsäuren, Hydroxypolycarbonsäuren, Polyhydroxycarbonsäuren, Benzolhexacarbonsäuren, Polycarbonsäuren und Phosphonsäuren vorgeschlagen worden. Phosphatersatzstoffe haben sich in wässrigen Metallreinigern bisher nicht durchgängig etablieren können.

Als organische Gerüststoffe dienen z. B. in Waschmitteln und Reinigungsmitteln Citrate, Gluconate und Polycarboxylate (Polyacrylate). Außerdem werden Polyasparaginsäure und Iminodibernsteinsäure (Aminopolycarbonsäure) als biologisch abbaubare Gerüststoffe verwendet [18]. Polyacrylate gelten wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) als biologisch nicht gut abbaubar. Carboxylierte Stärke wird als Gerüststoff in Waschmitteln vorgeschlagen [2].

Als aussichtsreiche Ersatzstoffe für Phosphate und als organische, biologisch abbaubare Gerüststoffe werden Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen wie z. B. Cellulose, Lignin und Stärke eingestuft.

Die deutsche Wirtschaft hat eine Selbstverpflichtung zur Reduzierung der spezifischen Kohlenstoffdioxid-Emissionen um 20 % bis zum Jahre 2005 gegenüber 1990 abgegeben.

Das geplante Vorhaben ist ebenfalls auf eine Senkung der Kohlenstoffdioxid-Emissionen ausgerichtet. Dieses Ziel soll durch eine Reduzierung des Verbrauches von fossilen Rohstoffen erreicht werden, wodurch eine Ressourcenschonung entsteht.

Zur Herstellung von wässrigen Metallreinigern und deren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Gerüststoffen werden so weit wie möglich nachwachsende Rohstoffe eingesetzt. Durch die Nutzung der global verlaufenden Photosynthese und von Biosynthesen entsteht dabei ein Kohlenstoffdioxid-Kreislauf.

Die chemische Industrie in Deutschland verbraucht 1,8 Mio t/a nachwachsende Rohstoffe [18]. Das entspricht einem Anteil der nachwachsenden Rohstoffe von etwa 10 %. In einer Prognose wird erwartet, dass das Segment der nachwachsenden Rohstoffe bis zum Jahre 2020 bei der Produktion organischer Chemikalien kräftig auf 25 % ansteigen wird [18].

Im geplanten Vorhaben wurde eine Substitution petrochemischer Rohstoffe zur Herstellung von Tensiden angestrebt. Nachwachsende Rohstoffe waren außerdem an Stelle mineralischer Grundkomponenten für die Produktion organischer Gerüststoffe vorgesehen. Dabei sollte eine Substitution von Phosphaten durch organische Builder vorgenommen werden. Einbezogen wurden Problemstoffe, die begrenzt biologisch abbaubar sind und z. B. als Schaumregulatoren oder Gerüststoffe dienen. Insgesamt gesehen wurde das Ziel verfolgt, den Einsatz nachwachsender Rohstoffe für wässrige Metallreiniger einzuleiten und in einem möglichst großen Umfang zu etablieren.

Verschiedene Effekte wurden angestrebt. Dazu gehören eine Verbesserung der Ökobilanz einschließlich der Kohlenstoffdioxid-Bilanz und der Umweltverträglichkeit.

4 Arbeitsschritte

4.1 Ist-Standsanalyse

Zu Vergleichszwecken wurde ein Referenzreiniger auf der Basis bisher eingesetzter konventioneller Reinigerwirkstoffe hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit bewertet. Dabei wurden vor allem Tenside auf Basis der Petrochemie und anorganische Gerüststoffe, darunter Phosphate, in die Kennwertermittlung einbezogen.

An einem repräsentativen Beispiel wurden ausgewählte Eckdaten von Entfettungsbädern konventioneller Industriereiniger zur alkalischen Beizentfettung von Aluminium ermittelt. Dazu gehören im Einzelnen die Größen Restbefettung, Wasserbenetzbarkeit, Metallabtrag, Öl-Abscheidung und Schaumverhalten.

Die mit einem konventionellen Industriereiniger grundsätzlich mögliche Reinigungsgüte wurde als wesentliche Kenngröße an einem Beispiel unter Laborbedingungen ermittelt. Dazu wurden entsprechende Entfettungsversuche an Probeblechen mit typischen Modell-Befettungen durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Praxisanforderungen analysiert und bewertet. Technologische Daten von Reinigerbädern, wie der zulässige Aluminium-Anstieg und der mögliche Flächendurchsatz, wurden in einer Hochrechnung erfasst.

4.2 Verifizierung von Reinigerkomponenten

Die Verfügbarkeit im technischen Maßstab und das Sortiment von Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen wurden für das Wirkstoffsortiment ermittelt. Einbezogen wurden vor allem Tenside zur Entfettung, Emulgatoren, phosphatfreie Gerüststoffe, Komplexbildner und Entschäumer. Ausgegangen wurde von analogen Anwendungsgebieten im Hinblick auf die industrielle Metallreinigung und potentiellen neuen Wirkstoffen.

Bekannte physikochemische und chemische Eigenschaften von Einzelwirkstoffen dienten zur Bewertung von Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen. Zu diesen Eigenschaften gehörten beispielsweise die kritische Micellbildungskonzentration, die Löslichkeit, das Schaumverhalten, die chemische Beständigkeit im alkalischen oder sauren Bereich, Tensideigenschaften und die Eignung als Builder.

Resultierend aus den ermittelten Daten wurde eine Vorauswahl für die in der weiteren Bearbeitung des Vorhabens einzusetzenden Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen vorgenommen. Bei dieser Bewertung wurde außer den bereits genannten Stoffeigenschaften auch die kommerzielle Verfügbarkeit berücksichtigt, damit eine technische Anwendung in Industriereinigern für Metalle möglich wird.

4.3 Beschaffung des Testmaterials

Für die geplanten Laboruntersuchungen wurden weitgehend handelsübliche Reinigerkomponenten als Produktmuster verwendet. Dabei standen Wirkstoffe technischer Reinheit im Vordergrund. Die Beschaffung von Produktmustern war weitgehend auf solche Wirkstofftypen gerichtet, die auch für eine spätere Formulierung von Industriereinigern einsetzbar sind.

Benötigt wurden einerseits neue Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen und andererseits ergänzend Reinigerkomponenten auf Basis der Petrochemie mit günstigeren ökologischen Eigenschaften. Letztere übernahmen dabei die Funktion der Komplettierung von Reinigern. Im Einzelnen wurden Tenside mit Entfettungseigenschaften, phosphatfreie Gerüststoffe, Komplexbildner und Entschäumer benötigt. Außerdem wurde für Vergleichsuntersuchungen entsprechendes Referenzmaterial vorgesehen.

Das Testmaterial musste dabei das gesamte Eigenschaftsspektrum in geeigneter Form abdecken. Bevorzugt wurden Reinigerkomponenten mit einem hohen Anwendungspotenzial. Details der Beschaffung wurden nach dem Vorliegen entsprechender Zwischenergebnisse und in Absprache mit den beteiligten Projektpartnern festgelegt.

4.4 Charakterisierung von Wirkstoffen

Die Untersuchungen zur Wirkstoffcharakterisierung erfolgten unter Verwendung speziell angepasster Modell-Reiniger mit abgestufter chemischer Zusammensetzung.

Erarbeitet wurden Tensid-Kombinationen und Builder-Gemische unter Verwendung von Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen. Gesucht wurde ein geeignetes Zusammenwirken einzelner Wirkstoffe unter Ausnutzung geeigneter Synergieeffekte.

Durch die Charakterisierung von Reinigerkomponenten erfolgte eine Bewertung wichtiger stofflicher Eigenschaften im Labormaßstab.

Anwendungstechnische Untersuchungen wurden unter Bedingungen durchgeführt, die für Entfettungsbäder typisch sind. Aussagen erfolgten zu den Parametern Entfettungswirkung, Wasserbenetzbarkeit, Beizverhalten, Inhibierungseffekte, Demulgierverhalten, Viskositätsanstiege und Schaumentwicklung.

Die bereits genannten anwendungstechnischen Untersuchungen erfolgten in Abhängigkeit wichtiger Einflussgrößen, um möglichst anwendungsnahe Ergebnisse zu bekommen. Einbezogen wurden vor allem die Größen Konzentration, Temperatur, Entfettungszeit, Metallgehalt, pH-Wert, freie Alkalität und das Mischungsverhältnis von Komponenten.

4.5 Erarbeitung neuer Reinigerformulierungen

Als Grundlage der Erarbeitung neuer Reinigerformulierungen dienten die Ergebnisse der Charakterisierung von Komponenten aus nachwachsenden Rohstoffen. Daraus wurden geeignete Formulierungen von Industriereinigern für Metalle abgeleitet. Neue Reiniger wurden auf erwartete günstige Eigenschaften und betriebswirtschaftliche Gesichtspunkte ausgerichtet, um eine spätere Anwendung zu erleichtern.

Für die Laborerprobung neuer Reinigerformulierungen wurden verschiedene Substitutionsgrade konventioneller Wirkstoffe durch Komponenten aus nachwachsenden Rohstoffen vorgesehen. In einer ersten Arbeitsstufe erfolgte eine möglichst weitgehende Substitution von konventionellen Tensiden durch Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen. Eine zweite Arbeitsstufe war in Stichprobenuntersuchungen auf eine Phosphatsubstitution durch phosphatfreie Builder, möglichst aus nachwachsenden Rohstoffen, gerichtet.

In die neuen Reinigerformulierungen wurden außerdem Zusatzstoffe einbezogen, die zur Entschäumung bei der Entfettung im Spritzverfahren dienen. Dafür sollten weitgehend Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt werden. Auf biologisch eingeschränkt abbaubare Komponenten war möglichst zu verzichten.

4.6 Bewertung alternativer Reiniger

Neue Reiniger wurden unter Laborbedingungen vor allem durch Entfettungsversuche im Tauchverfahren unter Einbeziehung des Werkstoffes Aluminium hinsichtlich ihrer Entfettungswirkung bewertet. Eingesetzt wurden ausgewählte werkstoffspezifische Befettungen aus verschiedenen Schneidölen. Technologische Parameter wie Badtemperatur, Behandlungszeit und Reinigerkonzentration wurden in die Untersuchungen einbezogen.

Die gereinigten Oberflächen wurden schwerpunktmäßig durch die Parameter Restbefettung, Wasserbenetzbarkeit, Metallabtrag und örtliche Korrosionserscheinungen charakterisiert. Dabei wurden Reinigereigenschaften wie die Schaumentwicklung und eventuelle Demulgiererscheinungen ergänzend qualitativ bewertet.

Nach dem Vorliegen von Ergebnissen der Reinigerbewertung im Labor wurde über die Weiterführung des Vorhabens entschieden. Als Abbruchkriterien dienten dabei eine zu geringe Entfettungswirkung, die Notwendigkeit zu großer Badkonzentrationen, ein zu hoher Kostenaufwand und eine nicht gesicherte Verfügbarkeit von Reinigerkomponenten.

4.7 Erarbeitung von Methoden zur Prozesskontrolle

Wässrige alkalische Entfettungsbäder zur Vorbehandlung von Metalloberflächen werden meist durch die Größen freie Alkalität und durch den pH-Wert hinsichtlich der Reinigerkonzentration überwacht. Aussagen zum Gehalt von Tensiden und sonstigen organischen Reinigerkomponenten werden dabei nur indirekt in einem relativ großen Streubereich erhalten. Daher werden für wässrige Entfettungsbäder geeignete Summenparameter, physikalische

Daher werden für wässrige Entfettungsbäder geeignete Summenparameter, physikalische Ersatzgrößen oder Analysenverfahren benötigt, die für einen Praxiseinsatz zur Prozesskontrolle geeignet sind.

Die Aktivitäten in diesem Arbeitsschritt waren daher auf die Erarbeitung entsprechender Parameter und Kontrollmethoden gerichtet.

Im Einzelnen wurden zur Beschreibung der organischen Reinigerkonzentration die Größen TOC (Total Organic Carbon), dynamische Oberflächenspannung, Öl und Tensid-Titration auf ihre Eignung für eine erweiterte Prozesskontrolle auf ihre prinzipielle Eignung geprüft. Anorganische Parameter wie elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, freie Alkalität und gelöstes Metall ergänzten die zur Badkontrolle vorgesehenen Messgrößen.

4.8 Erprobung neuer Reiniger

Unter Laborbedingungen wurde die Eignung ausgewählter neuer Industriereiniger für die Oberflächenvorbehandlung von Metalloberflächen durch die Anwendung des Spritzverfahrens nachgewiesen. Dabei war die Übertragbarkeit der im Tauchverfahren erhaltenen Ergebnisse auf das in der Praxis vorgesehene Spritzverfahren zu überprüfen.

Die Festlegung von geeigneten neuen Industriereinigern für die Erprobung wurde anhand von Laborergebnissen im Tauchverfahren vorgenommen. Die Eignung erfolgte an verschiedenen neuen Reinigern für Metalle. Ziel war ein alkalischer Spritzreiniger für Aluminiumwerkstoffe ausgehend von erreichten Zwischenergebnissen.

Im Rahmen der Erprobung neuer Reiniger war zunächst der Nachweis einer ausreichenden Entfettungswirkung zu erbringen. Weiterhin wurden Aussagen hinsichtlich Beizwirkung, Korrosion an metallischen Substraten, Metallanstieg und Ölanreicherung erarbeitet. Außerdem erfolgte eine Erprobung von unbedingt notwendigen Entschäumern unter den dynamischen Bedingungen des Spritzverfahrens. Die Erprobung war zusätzlich auf eine Schwachstellenanalyse gerichtet.

Die Basislösungen geeigneter Vorzugsvarianten sind anschließend für die technische Umsetzung von Ergebnissen vorgesehen.

4.9 Analytik und Prozessbegleitung

Die Arbeiten zu Analytik und Prozessbegleitung besitzen übergreifenden Charakter im geplanten Vorhaben. Verschiedene Schritte der Untersuchungen erforderten eine Nutzung von analytischen Methoden. Das genannte Arbeitspaket nimmt deshalb eine wichtige Schlüsselstellung für die Bearbeitung des gesamten Vorhabens ein.

Im Einzelnen wurden Reinigerwirkstoffe, deren Gemische, Modell-Reiniger, Reinigerformulierungen, Entfettungsbäder und gereinigte metallische Werkstoffe durch Analytik und Prüfung hinsichtlich ihrer stofflichen Eigenschaften bewertet.

Dabei kam vor allem die Kohlenstoff-Verbrennungsanalyse zur quantitativen Bestimmung von Befettungen auf Oberflächen zum Einsatz. Diese wurde ergänzt durch einen Wasserbenetzungstest, eine gravimetrische Ermittlung des Beizverlustes von Aluminium und eine qualitative Einschätzung des Demulgierverhaltens von Entfettungsbädern. Das Schaumverhalten von Tensiden, Tensidgemischen und Reinigern wurde durch ein Schüttelverfahren untersucht.

4.10 Optimierung ausgewählter Reinigerformulierungen

In einem Referenzanwendungsfall wurde die Optimierung einer neuen Reinigerformierung nach vorliegenden Zwischenergebnissen vorgenommen. Das Zusammenwirken von Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen, Buildern und Komplexbildnern sollte dabei auf der Grundlage von Ergebnissen des Praxiseinsatzes weiterentwickelt werden.

Angestrebt wurde im Rahmen der Optimierungsarbeiten ein möglichst hoher Anteil von Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen in Kombination mit einer günstigen Bioverträglichkeit. Dabei war eine Minimierung von Wirkstoffkonzentrationen der eingesetzten Reinigerformulierung eine wichtige Zielgröße.

Die Optimierungsarbeiten der Reinigerformulierung schlossen außerdem die Verbesserung der Entfettungswirkung ein. Dabei wurde auch auf die Sicherung der Verträglichkeit mit Folgeprozessen und auf die Anpassung an das Spritzverfahren orientiert. Die Beachtung von Kostenrelationen der Reinigerkomponenten verbesserte dabei grundsätzlich die Marktchancen.

4.11 Erstellung von Ökobilanzen

Die Bewertung des neuen Reinigerkonzeptes für Metalloberflächen erfolgte durch die Erstellung einer vergleichenden Ökobilanz vom ITUC der Uni Jena. Diese Ergebnisse werden in einem gesonderten Teil des Abschlussberichtes dargestellt. Dabei wurde ein neu entwickelter Industriereiniger für Metalle auf der Basis nachwachsender Rohstoffe anhand von Reinigungsaufgaben mit einem konventionellen Reiniger aus fossilen Rohstoffen verglichen. Dabei wurde von charakteristischen Modell-Formulierungen ausgegangen. Verschiedene Substitutionsgrade der konventionellen Reinigerkomponenten wurden berücksichtigt. Die Substitution von Wirkstoffen bezieht sich auf Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen. Repräsentative Testreiniger wurden nach dem Vorliegen entsprechender Ergebnisse festgelegt. Die Ökobilanz von Industriereinigern für Metalle beinhaltet die Ermittlung von Stoff- und Energieströmen in ihrer Gesamtheit. Bilanziert wurden die Bereitstellung der Ausgangsstoffe und der Herstellungsprozess. Der Verbrauch fossiler Ressourcen in Form von stofflicher Nutzung und des Energieträgerverbrauches, aber auch der Anteil nachwachsender Rohstoffe an der Gesamtbilanz, wurde in einem detaillierten Vergleich betrachtet. Ausgehend von dieser Erfassung aller relevanter Stoff- und Energieströme wurden die resultierenden Emissionen in die Kompartimente Wasser, Luft und Boden berechnet. Anhand dieser Input-/Output-Analyse konnte nachfolgend eine Abschätzung der resultierenden Umweltbelastungspotenziale in Form von Wirkkategorien wie Treibhauspotenzial, Eutrophierungspotenzial oder auch Ökotoxizitätspotenzial vorgenommen werden. Mit Hilfe dieser Wirkungsabschätzung konnte zum einen die hohe Anzahl von Einzelinformationen durch Zuordnung zu Kategorien gleicher Umweltwirkung reduziert und zum anderen von der jeweiligen Emission auf die resultierende Wirkung in der Umwelt geschlossen werden.

Grundlage einer jeden Ökobilanz ist eine fundierte Datenbasis. Im Falle des Vergleiches von Industriereinigern auf petrochemischer bzw. nachwachsender Rohstoffbasis zur Reinigung von Metalloberflächen konnte diese von den Projektpartnern bereitgestellt, bzw. für petrochemische Reinigungsmittelinhaltsstoffe auf bereits veröffentlichte Bilanzierungsdaten zurückgegriffen werden.

5 Angewandte Methoden

5.1 Produktentwicklung

Ausgehend von der Marktsituation wurde anfangs eingeschätzt, dass besonders unter dem Gesichtspunkt der Preisgestaltung das Anwendungsgebiet der Entfettung von Aluminium für den Einsatz von Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen geeignet ist.

Daher wurde im Vorhaben ein Industriereiniger für die Entfettung von Aluminiumoberflächen entwickelt.

In Klein- und Mittelständischen Unternehmen (KMU) werden besonders Vorbehandlungsverfahren mit möglichst wenig Einzelstufen bevorzugt. Daher kommt diesbezüglich ein Reiniger zum kombinierten Entfetten und Beizen in Betracht, wofür die Bezeichnung Beizentfetter verwendet wird. Für diesen Zweck wird aus verfahrenstechnischen Gründen unter anderem das Spritzverfahren eingesetzt, sodass ein Spritzreiniger zu entwickeln war.

Als Ausgangsbasis werden Alkylpolyglucoside und organische Builder (Gerüststoffe) verwendet. Alkylpolyglucoside sind besonders im alkalischen Bereich sehr gut chemisch beständig, dagegen weniger bei stark sauren pH-Werten. Orientiert wurde daher im Vorhaben auf einen alkalischen Reiniger.

Ein entsprechender Reiniger wird außerdem als Flüssigreiniger ausgelegt. Dadurch wird eine automatische Nachdosierung sehr erleichtert. Zusätzlich kann der Wirkstoffgehalt auf etwa 20 bis 30 % reduziert werden. Dadurch wird ein Beitrag zur Verringerung der Umweltbelastung geleistet. Im Vergleich dazu beträgt der Wirkstoffgehalt eines Pulverreinigers 100 %.

Alkalische Beizentfetter für Aluminium im Sinne des Vorhabens sind aus verschiedenen Komponenten mit jeweils speziellen Funktionen aufgebaut (siehe Tabelle 1). Zum eigentlichen Reinigen und Entfetten dienen Tenside, klassische Builder und spezielle Tensid-Booster. Der Metallabtrag der Deckschicht erfordert Beizmittel und Komplexbildner, die ihrerseits Metallionen binden und in Lösung halten. Spritzreiniger werden im Allgemeinen schaumarm eingestellt. Dazu sind Entschäumer erforderlich. Außerdem wird auf eine selbsttätige Öl-Abscheidung im Entfettungsbad orientiert, was bei der Auswahl der Reinigerkomponenten zu berücksichtigen ist.

Tabelle 1: Allgemeiner Aufbau eines alkalischen Beizentfetters für Aluminium (Flüssigreiniger, Anwendung im Spritzverfahren)

Stoffklasse	Funktion
Tenside	Reinigen und Entfetten
Klassische Builder (Gerüststoffe)	Erhöhung der Entfettungswirkung
Spezielle Tensid-Booster	Optimierung des Reinigungsvorganges
Beizmittel	Metallabtrag der Deckschicht
Komplexbildner	Bindung von Metallionen
Entschäumer	Entschäumung im Spritzverfahren
Demulgatoren (Tenside, Builder)	selbsttätige Öl-Abscheidung
Wasser	Lösungsmittel

5.2 Durchführung von Entfettungsversuchen

Die Entfettungsversuche wurden im Labor überwiegend im Tauchverfahren unter Verwendung interner Standards durchgeführt, um mit geringstem Chemikalieneinsatz eine Vielzahl von Varianten zu untersuchen. Die Thermostatierung des Tauchbehälters erfolgte entweder im Wasserbad oder mit einer Heizplatte inklusive Magnetrührer.

In der zweiten Projekthälfte schlossen sich Versuche im Spritzverfahren an, um weitere Informationen zu erhalten. Das Spritzverfahren diente der Erprobung ausgewählter Reinigerformulierungen. Dabei wurde die Praxistauglichkeit der im Tauchverfahren mit Erfolg getesteten Reinigerformulierungen überprüft. Außerdem wurden orientierende Aussagen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen auf Bedingungen der vorgesehenen Anwendung gewonnen. Das Spritzverfahren erfordert beim Entfetten meist den Einsatz von Entschäumern.

Die Komponenten der Modell-Reiniger wurden direkt dem Entfettungsbad zugesetzt. Die Herstellung der Reinigerkonzentrate für Formulierungen erfolgte unter Verwendung eines Magnetrührers. Im Gegensatz dazu kam es bei Verwendung eines Kreisschüttlers zu intensiver Schaumentwicklung.

Eine Zusammenstellung der Versuchsbedingungen unter Verwendung von GSB-Testblechen aus Aluminium zeigt Tabelle 2.

Die Vorentfettung der Aluminiumbleche wurde zweimal mit Testbenzin durchgeführt. Die Beölung der Probebleche erfolgte im Wischverfahren. Dabei kamen Schneidöle für die Bearbeitung von Aluminium auf der Basis von Mineralöl und Pflanzenöl mit einer abgestuften Viskosität zum Einsatz.

Tabelle 2: Durchführung von Entfettungsversuchen im Labor

Modell-Reinigerbad: 6,5 g/l Pyrophosphat, 6,5 g/l Carbonat, 2,5 g/l Tensid

Größe	Durchführung			
Substrat	Aluminium, GSB-Testbleche			
Werkstoff	AIMg 1			
Entfettungsvorgang:				
Badtemperatur	55 °C			
Tauchverfahren				
Badbewegung	keine (Screening)			
	Rühren (Reinigerformulierungen)			
Tauchdauer	10 min			
Spritzverfahren				
Spritzdauer	3 min			
Spülen	Fließspüle, 2 x 1 min			



Abbildung 1: Apparatur zur Entfettung nach dem Spritzverfahren

23

Die Befettung der Probebleche entsprach im Hauptuntersuchungsprogramm Kohlenstoff-Belegungen von etwa 300 – 400 mgC/m² und lag anfangs bei annähernd 800 – 1000 mgC/m².

Zur Spritzentfettung der Probebleche diente die in Abbildung 1 dargestellte Apparatur.

5.3 Anwendungstechnische Bewertung

Zur qualitativen Kontrolle der Entfettungswirkung wurde die Wasserbenetzbarkeit der gereinigten Oberfläche kontrolliert, die nach dem Spülen mindestens 30 sec erreicht werden muss.

Die Befettung der Metalloberfläche wurde vor und nach dem Reinigen durch die Kohlenstoff-Elementaranalyse mittels Verbrennung quantitativ bestimmt. Als integrale Messgröße diente die Kohlenstoff-Belegung der Oberfläche, die bereits ab etwa 1 mgC/m² bestimmt werden kann.

Die Beizwirkung der alkalischen Reiniger wurde an vorentfetteten Blechen aus dem Massenverlust bestimmt.

Die Schaumentwicklung von Tensiden wurde durch ein Schüttelverfahren im Bereich von 20 bis 60 °C untersucht. Dabei kamen 100 ml Badvolumen in einem 500 ml-Messzylinder mit Schliff zum Einsatz, die zehnmal geschüttelt wurden. Beurteilt wurden das Volumen und die Höhe des Schaumes. Für das Spritzverfahren ist als Richtwert eine nahezu vollständige Entschäumung des Entfettungsbades 0,5 – 1 min nach dem Schütteln erforderlich.

Als qualitatives Maß für die Demulgierung wurde die Ölabscheidung in Form einer Oberphase auf der Badoberfläche nach 24 h bei Raumtemperatur herangezogen.

6 Ergebnisse

6.1 Ist-Stand eines Referenzreinigers

Zur Ermittlung des Ist-Standes wurde ein alkalischer Beizentfetter für Aluminium aus der laufenden Produktion des Projektpartners verwendet, der auf Basis der Petrochemie hergestellt wird.

Dabei wurden hinsichtlich der Reinigereigenschaften die folgenden Ergebnisse unter Laborbedingungen erhalten, die Vergleichszwecken dienen:

Rest-Kohlenstoffbelegung: 1,2 mgC/m²
 Ausgangsbefettung: 940 mgC/m²

- Wasserbenetzbarkeit: ja

- Metallabtrag: 4,7 g/m²

- Massenverlust: 28,2 g/m²h

- Öl-Abscheidung: ja
- Schaumvolumen (nach 1 min): 5 ml
- Schaumhöhe (nach 1 min): 3 mm

Die Kenngrößen Beizabtrag, Aluminium-Anstieg und Flächendurchsatz wurden zur Charakterisierung der Entfettungstechnologie unter Produktionsbedingungen betrachtet:

- Beizabtrag des Reinigers: 2 - 4 g/m² Al

- Aluminium-Anstieg im Entfettungsbad: 3 g/l Al (max. 5 - 10 g/l)

- Reinigerkonzentration im Entfettungsbad: 20 - 50 g/l Reinigerkonzentrat

• Spritzverfahren: z. B. 30 g/l (Praxiseinsatz)

• Tauchverfahren: z. B. 50 g/l (Laborerprobung)

- Badstandzeit: 4 - 6 Wochen (mit teilweisem Neuansatz)

Außerdem wurden Fallbeispiele erarbeitet, die sich mit repräsentativen Eckdaten des Entfettungsvorganges beschäftigen (siehe Tabelle 3). Im Allgemeinen ist vor dem Aufbringen von Konversionsüberzügen auf Aluminium ein Beizabtrag von etwa 1 - 2 g/m² erforderlich.

Tabelle 3: Richtwerte der Entfettungstechnologie

Beizabtrag (Entfettungsbad)	Zulässiger Al-Anstieg (Entfettungsbad)	Flächendurchsatz (Entfettungsbad)
g/m² Al	g/l Al	m² Al/l Bad
2	3	1,5
2	5	2,5
2	10	5,0
4	3	0,75
4	5	1,25
4	10	2,5

6.2 Eigenschaften von Wirkstoffen

6.2.1 Auswahl geeigneter Alkylpolyglucoside

Alkylpolyglucoside wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften beim Entfetten von Aluminium untersucht. Dazu wurden Modell-Reiniger mit abgesenkter Entfettungswirkung verwendet, die als Builder nur Carbonat und Pyrophosphat enthalten. Dadurch treten die Tensideigenschaften weitgehend in den Vordergrund.

Die eingesetzten handelsüblichen Alkylpolyglucoside unterscheiden sich in der Länge der Alkylketten, der Isomerisierung der Alkylbausteine und der Zahl der monomeren Glucoseeinheiten im Tensidmolekül.

Letzteres wird als Polymerisationsgrad bezeichnet.

Beim Einsatz der Alkylpolyglucoside zum Entfetten von Blechen aus Aluminium wurden die folgenden Restbefettungen erreicht (siehe Tabelle 4):

Rest-Kohlenstoffbelegung

- 1 Variante: 56 ± 42 mgC/m²
 - 3 Varianten: 126 - 151 mgC/m²
 - 2 Varianten: 200 - 208 mgC/m²

Tabelle 4: Auswahl von Alkylpolyglucosiden

Modell-Reiniger: Tensid, Carbonat, Pyrophosphat

Alkylpolyglucosid	Rest-	Wasser-	Schaum-	Schaum-
DP: Polymerisations- grad	C-Belegung Mineralöl 1	benetzbarkeit	volumen (1 min)	höhe (1 min)
	mgC/m²	+/-: ja/nein	ml	mm
1 Alkylkette: C ₈₋₁₀ DP: 1,5	208 ± 56	-		
2 Alkylkette: C ₈₋₁₀ DP: 1,7	126 ± 85	-		
3 Alkylkette: C ₈₋₁₄	56 ± 42	-	250	129
4 Alkylkette: C ₁₂₋₁₄ DP: 1,4	151 ± 96	-		
5 Alkylpolyglucosid	148 ± 35	-		
6 Isoalkylpolyglucosid	200 ± 24	-	5	3

Danach schnitt ein Alkylpolyglucosid, dessen Alkylkette von C₈ bis C₁₄ reicht, am besten ab, was einer relativ breiten Verteilung der Alkylkettenlänge entspricht.

Stichprobenuntersuchungen zeigen, dass Alkylpolyglucoside beim Vorliegen von n-Alkylketten im Allgemeinen einen stabilen Schaum bilden. Im Gegensatz dazu ist das geprüfte Isoalkylpolyglucosid extrem schaumarm.

6.2.2 Bewertung organischer Builder

Die Eignung organischer Builder als Zusatzstoff in alkalischen Beizentfettern für Aluminium wurde unter Verwendung spezieller Modell-Reiniger untersucht. Dazu wurden Entfettungsbäder verwendet, die keine anorganischen Builder enthalten, sondern außer Tensid vor allem einen organischen Builder und etwas Natriumhydroxid zum Einstellen des pH-Wertes.

Überwiegend wurden großtechnisch hergestellte Stoffe verwendet. Zusätzlich kamen als Ausnahmen Ligninsulfonsäure, Proteinhydrolysat, lösliche Stärke und Carboxymethylcellulose als Feinchemikalien zum Einsatz. Carboxylierte Stärke stand ausschließlich in teilcarboxylierter Form mit verschiedenem Carboxylierungsgrad zur Verfügung.

Polyasparaginsäure, Iminodisuccinat und Polysuccinimid gelten im Gegensatz zu bisher verwendeten Stoffen als sehr gut biologisch abbaubar, jedoch erfolgt die Herstellung auf Basis der Petrochemie.

Die geringsten Restbefettungen von 27 - 119 mgC/m² wurden mit Iminodisuccinat, Gluconat und Citrat erreicht (siehe Tabelle 5).

Ein Proteinderivat, das als Tensid-Booster propagiert wird, führte im Durchschnitt zu einer Restbefettung von 185 mgC/m². Polyasparginsäure, Polysuccinimid, Ligninsulfonsäure, Carboxymethylcellulose und carboxylierte Stärke ergaben mittlere Restbefettungen zwischen 200 und 300 mgC/m². Als weitgehend unwirksam erwiesen sich Proteinhydrolysat, lösliche Stärke und sehr gering carboxylierte Stärke.

Ligninsulfonsäure ist in wässriger Lösung sehr dunkel gefärbt und daher weniger gut geeignet. Das eingesetzte Proteinderivat ergibt in entsprechend hoher Konzentration hochviskose Lösungen. Polysuccinimid, Proteinhydrolysat und lösliche Stärke inhibieren in hoher Konzentration weitgehend die für den Beizabtrag notwendige Metallauflösung. Mit Ausnahme von Stärke und carboxylierter Stärke erfolgte in Gegenwart aller getesteten organischen Builder eine selbsttätige Öl-Abscheidung bei Raumtemperatur.

Tabelle 5: Auswahl organischer Builder

Modell-Reiniger: organische Builder, NaOH, Tensid (Alkylpolyglucosid)

Builder P: petrochemische Basis	Rest- C-Belegung Mineralöl 1	Beizab- trag (10 min)	Massen- verlust	Ölabscheidung (nach 24 h)	Bemer- kungen
	mgC/m²	g/m²	g/m²h	+/-: ja/nein	
Polyasparaginsäure-Na (P)	251 ± 104	1,8	10,8	+	
Iminodisuccinat-Na (P)	27 ± 8	2,7	16,2	+	
Polysuccinimid (P)	223 ± 26	0,03	0,2	+	rostbraun
Citrat-Na	119 ± 34	2,6	15,6	+	
Gluconat-Na	95 ± 21	3,0	18,0	+	
Ligninsulfonsäure	230 ± 49	1,3	7,8	+	dunkelbraun
Proteinderivat	185 ± 103	1,0	6,0	+	hochviskos
Proteinhydrolysat	420 ± 13	0,04	0,2	+	
Carboxymethylcellulose	248 ± 109	0,9	5,4	+	höherviskos
Stärke, löslich	316 ± 88	0,02	0,1	-	viskos
Carboxylierte Stärke 1	231 ± 13	1,0	6,0	-	viskos
Carboxylierte Stärke 2	345 ± 41	0,2	1,2	-	viskos
Carboxylierte Stärke 3	261 ± 9	0,2	1,2	-	viskos
Vergleich:					
Pyrophosphat, Carbonat	50 - 60	1,4	8,4	+	
Alkylpolyglucosid: builderfrei	355 ± 63	0,04	0,2	+	

6.2.3 Einsatz von Co-Tensiden

Co-Tenside dienen zur Sicherung einer ausreichenden Entfettungswirkung bei niedrigen Tensidkonzentrationen. Damit ist eine Verringerung der Umweltbelastung verbunden. Außerdem wird durch niedrige Tensid-Konzentrationen eine Kostensenkung erreicht, was bei teilweise preisintensiven Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen die Markteinführung von Industriereinigern sehr erleichtert.

Zur Untersuchung des Einflusses von Co-Tensiden auf die Entfettungswirkung werden Modell-Reiniger verwendet, die als Builder nur Carbonat und Pyrophosphat enthalten. Dadurch tritt die Rolle der Co-Tenside in den Vordergrund.

Tabelle 6: Co-Tenside für Alkylpolyglucoside

Modell-Reiniger: Tensid, Carbonat, Pyrophosphat (+)*: ja, jedoch weniger; EO: Ethoxylierung

Co-Tensid: 40 % Anteil	Rest-	Beizab-	Ölabschei-	Schaum-	Schaum-
N. a. a nachwashaandan	C-Belegung	•	dung	volumen	höhe
N: aus nachwachsenden Rohstoffen	Mineralöl 1	(10 min)	(nach 24 h)	(1 min)	(1 min)
P: z. T. petrochemische					
Basis	mgC/m²	g/m²	+/-: ja/nein	ml	mm
nichtionisch					
Sucrose Stearate	193 ± 34		(+)*	70	36
Sucrose Palmitate	265 ± 71		(+)*	35	18
Alkylaminoxid (N)	25 ± 16		+	330	170
Sorbitanester 1 mit EO (P)	68 ± 14		+	160	82
Sorbitanester 2 mit EO (P)	119 ± 67		+	270	139
anionisch					
Lauroyl-Glutamate-Na	147 ± 37	1,7	+	390	201
Cocoyl-Glutamate-Na	155 ± 39	1,7	+	370	191
Alkylglucosecarboxylat	35 ± 3	1,8	+	280	144
Alkylsulfat (N)	46 ± 25	1,8	+	270	139
Vergleich:					
100 % Anteil Alkylpolyglucosid	68 ± 40	1,4	+	250	129

Als Ausgangsbasis der Untersuchungen wird ein Anteil der Co-Tenside von 40 % des Tensidgehaltes verwendet. In die Arbeiten werden nichtionische und anionische Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen einbezogen.

Durch einen Anteil von 40 % der Tenside Alkylaminoxid, Alkylglucosecarboxylat und Alkylsulfat wird die Entfettungswirkung gegenüber 100 % Alkylpolyglucosid deutlich verbessert.

Restbefettungen von 25 - 46 mgC/m² wurden erreicht (siehe Tabelle 6). Durch die Mitverwendung anionischer Tenside entstand ein ähnlicher Beizabtrag von 1,7 - 1,8 g/m² wie mit 1,4 g/m² durch Alkylpolyglucosid allein.

Wird der Anteil ausgewählter Co-Tenside auf 20 % reduziert, so ergibt sich keine Verbesserung der Entfettungswirkung gegenüber Alkylpolyglucosid (siehe Tabelle 7). Die durch 20 % Co-Tenside erhaltenen Restbefettungen entsprechen überwiegend dem Wert von Alkylpolyglucosid.

Eine Steigerung des Anteils der Co-Tenside auf 60 % führt für Alkylaminoxid zu einer geringeren Restbefettung als für Alkylglucosecarboxylat (siehe Tabelle 8).

Ternäre Tensidgemische aus Alkylaminoxid, Alkylglucosecarboxylat und Alkylpolyglucosid ergaben eine Verbesserung der Entfettungswirkung. Die Restbefettungen liegen zwischen denen von Alkylaminoxid und Alkylpolyglucosid.

Tabelle 7: Verringerung des Anteils der Co-Tenside Modell-Reiniger: Tensid, Carbonat, Pyrophosphat

Co-Tensid: 20 % Anteil	Rest-	Ölabschei-	Schaum-	Schaum-
	C-Belegung	dung	volumen	höhe
N: aus nachwachsenden Rohstoffen	Mineralöl 1	(nach 24 h)	(1 min)	(1 min)
	mgC/m²	+/-: ja/nein	ml	mm
Alkylaminoxid (N)	99 ± 30	+	370	191
Alkylglucosecarboxylat	81 ± 24	+	320	165
Alkylsulfat (N)	128 ± 78	+	400	206
Isoalkylpolyglucosid	80 ± 39	+	350	180
Vergleich:				
100 % Anteil Alkylpolyglucosid	81 ± 23	+	250	129

Tabelle 8: Binäre und ternäre Tensidgemische

Modell-Reiniger: Tensid, Pyrophosphat, Carbonat

Tensidgemische	Rest- C-Belegung Mineralöl 1	Ölabscheidung (nach 24 h)	Schaum- volumen (1 min)	Schaum- höhe (1 min)
	mgC/m²	+/-: ja/nein	ml	mm
Binär:				
40 % Alkylpolyglucosid 60 % Alkylaminoxid	5 ± 1	+	330	170
40 % Alkylpolyglucosid 60 % Alkylglucosecarboxylat	40 ± 14	+	280	144
Ternär:				
60 % Alkylpolyglucosid 20 % Alkylaminoxid 20 % Alkylglucosecarboxylat	13 ± 4	+	250	129
40 % Alkylpoyglucosid 30 % Alkylaminoxid 30 % Alkylglucosecarboxylat	11 ± 4	+	320	165
Vergleich:				
100 % Anteil Alkylpolyglucosid	19 ± 7	+	250	129

6.2.4 Eigenschaften der N-Alkanoyl-N-methylglucamide

N-Methylglucamide gehören neben den Alkylpolyglucosiden zu den wichtigsten in großer Menge produzierten Zuckertensiden. Trotzdem liegen lediglich Hinweise über die punktuelle Anwendung durch einen einzelnen Hersteller vor.

Deshalb wurden N-Methylglucamide abweichend von der sonstigen Vorgehensweise als Feinchemikalien in die Untersuchungen einbezogen.

Von besonderem Interesse war dabei die Eignung der N-Methylglucamide als Co-Tenside für Alkylpolyglucoside.

Beim Einsatz in Modell-Reinigern als Co-Tenside zeigten N-Octanoyl-N-methylglucamid und N-Decanoyl-N-methylglucamid vergleichbare Restkohlenstoff-Belegungen wie Alkylpolyglucosid allein (siehe Tabelle 9).

Daher wird davon ausgegangen, dass sich N-Methylglucamide nicht als Co-Tenside für Alkylpolyglucoside eignen.

Tabelle 9: N-Alkanoyl-N-methylglucamide als Co-Tenside Modell-Reiniger: Tensid, Pyrophosphat, Carbonat

Co-Tensid: 40 % Anteil	Rest- C-Belegung Mineralöl 1	Massen- verlust	Ölabschei- dung (nach 24 h)	Schaum- volumen (1 min)	Schaum- höhe (1 min)
	mgC/m²	g/m²h	+/-: ja/nein	ml	mm
N-Octanoyl-N-methylglucamid	41 ± 6	11,0	+	340	175
N-Decanoyl-N-methylglucamid	46 ± 19	10,2	+	410	211
N-Octanoyl-N-methylglucamid/ N-Decanoyl-N-methylglucamid	52 ± 23	10,5	+	420	216
Vergleich: 100 % Alkylpolyglucosid	38 ± 22	8,4	+	250	129

6.3 Variation der Entfettungsbedingungen

Zum Nachweis der grundsätzlichen Leistungsfähigkeit von Alkylpolyglucosid wurden Tensidkonzentration, Badtemperatur und Befettung variiert. Um den vollen Metallabtrag alkalischer Beizentfetter für Aluminium zu erhalten, wurden Modellreiniger unter Zusatz von Natriumhydroxid verwendet.

Als Test-Befettungen wurden Schneidöle für Aluminium eingesetzt. Dabei handelte es sich um verschiedene Mineralöle und um Pflanzenöl mit unterschiedlicher Viskosität.

Die kinematische Viskosität betrug für Mineralöl 1 35 mm²/s (bei 20 °C), für Mineralöl 2 16 mm²/s (bei 40 °C) und für Pflanzenöl 3 45 mm²/s (bei 40 °C).

Bei einer Badtemperatur von 70 °C und einer hohen Reinigerkonzentration von 46,5 g/l wurden unabhängig von der Befettung wasserbenetzbare Oberflächen nach dem Entfetten erhalten (siehe Tabelle 10). Die dazugehörige Restbefettung lag bei etwa 1 - 4 mgC/m².

Im Gegensatz dazu wurden bei einer Badtemperatur von 55 °C und einer minimalen Reinigerkonzentration von 17 g/l lediglich mit dem Mineralöl 2 wasserbenetzbare Oberflächen und eine Restbefettung von 2 mgC/m² erreicht. Mineralöl 1 und Pflanzenöl 3 führten zu Restbefettungen von 9 - 10 mgC/m². Für weitere Entfettungsversuche wurde das nicht besonders leicht entfernbare Mineralöl 1 verwendet. Aus diesen Ergebnissen wird abgeleitet, dass an alkalische Beizentfetter extrem hohe Anforderungen gestellt werden, da die Wasserbenetzbarkeit erst bei sehr niedrigen Restbefettungen von <5 mgC/m² erreicht wird.

Tabelle 10: Variation der Testöle und Entfettungsbedingungen

Modell-Reiniger: Alkylpolyglucosid, Carbonat, Pyrophosphat, NaOH

Entfettung	ÖI	Rest-C- Belegung	Wasser- benetz- barkeit	Beizabtrag (10 min)	Ölabscheidung (24 h)
		mgC/m²	+/-: ja/nein	g/m²	+/-: ja/nein
Badtemperatur: 70 °C					
maximale Konzentration: 5,0 g/l Tensid 41,5 g/l Builder (analog Pulverreiniger)	Mineralöl 1	4,3 ± 1,5	+, Inseln: -		
	Mineralöl 2	$1,0 \pm 0,9$	+	4,4	-
	Pflanzenöl 3	1,8 ± 1,3	+, Inseln: -		
Badtemperatur: 55 °C					
minimale Konzentration: 2,5 g/l Tensid 14,5 g/l Builder (analog Flüssigreiniger)	Mineralöl 1	10 ± 2	-		
	Mineralöl 2	2,0 ± 1,0	+, Inseln: -	2,6	+
	Pflanzenöl 3	$9,0 \pm 3,0$	z. T. +		

6.4 Bewertung neuer Reinigerformulierungen

6.4.1 Einsatz von Alkylpolyglucosid

In dieser Versuchsreihe wurden Reinigerformulierungen im Labormaßstab von 100 g hergestellt. Diese dienten zum Ansetzen von Entfettungsbädern, deren Konzentration 50 g/l Reinigerkonzentrat betrug. Die Reinigerformulierungen waren aus Alkylpolyglucosid, organischen Komponenten, anorganischen Buildern und Natriumhydroxid aufgebaut.

Die Tensidkonzentration der Reinigerformulierungen entspricht dabei im Wesentlichen vergleichbaren Industriereinigern auf Basis der Petrochemie.

Beim Entfetten von Aluminium wurde mit der höchsten eingesetzten Tensidkonzentration die in der Tendenz geringste Restbefettung von 17 mgC/m² erreicht (siehe Tabelle 11). Abgesenkte Tensidkonzentrationen führten zu Restbefettungen von 24 - 32 mgC/m². Ohne ein als Tensid-Booster fungierendes Proteinderivat kam es zu einem Anstieg der Restbefettung auf 51 mgC/m².

Allein mit dem Tensid Alkylpolyglucosid in hinreichend niedriger Konzentration wurden keine wasserbenetzbaren Oberflächen nach dem Entfetten erreicht.

Tabelle 11: Ergebnisse für Reinigerformulierungen mit Alkylpolyglucosid Anorganische Builder: Carbonat, Pyrophosphat, NaOH

Variation:	Rest-	Wasser-	Beizabtrag	Massen-	Ölabschei-
Organische Builder	C-Belegung	benetzbar-	(10 min)	verlust	dung
	Mineralöl 1	keit			(nach 24 h)
	mgC/m²	+/-: ja/nein	g/m²	g/m²h	+/-: ja/nein
Iminodisuccinat-Na,		-			-
höhere Tensidkonzent-	17 ± 7	-	4,3	25,8	+
ration					
Polyasparaginsäure-Na,	24 ± 12	_	3,8	22,8	+
Citrat, Proteinderivat	Z4 ± 1Z	_	3,0	22,0	Т
Iminodisuccinat-Na,	30 ± 6	_	3,6	21,6	+
Citrat	30 ± 0	_	3,0	21,0	Т
Citrat,	51 ± 24		3,9	23,4	+
ohne Proteinderivat	31 ± 24	-	3,9	23,4	т
Polysuccinimid,	32 ± 2	_	3,4	20,4	+
Citrat, Proteinderivat	JZ + Z	_	J, 4	20,4	T

Der Beizabtrag der Aluminiumoberfläche betrug 3,4 - 4,3 g/m² bei einer Tauchdauer von 10 min. Das entspricht einem flächenbezogenen Massenverlust von 20,4 - 25,8 g/m²h. Aus den angesetzten Entfettungsbädern erfolgte nach dem Abkühlen über Nacht eine selbsttätige Ölabscheidung.

6.4.2 Co-Tenside und organische Builder

Weitere Reinigerformulierungen dienten der Variation von Co-Tensiden, organischen Zusatzstoffen und anorganischen Buildern. Die Entfettungsversuche wurden mit einer Reinigerkonzentration von 50 g/l durchgeführt. Als Co-Tensid wurde Alkylaminoxid mit abgestuften Anteilen verwendet.

Der Einfluss von carboxylierter Stärke (teilcarboxyliert) und Proteinderivat wurde untersucht. Die Konzentration von Pyrophosphat und Carbonat wurde teilweise reduziert. Zum Vergleich wurde ein alkalischer Spritzreiniger für Aluminium auf Basis der Petrochemie als Industrieprodukt in die Untersuchungen mit einer Badkonzentration von 30 g/l einbezogen.

Carboxylierte Stärke führte allein und in Kombination mit Proteinderivat zu keiner Verbesserung der Entfettungswirkung. Beim Einsatz von Alkylpolyglucosid ohne Co-Tensid schnitt das Proteinderivat besser ab als carboxylierte Stärke (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Ergebnisse für Reinigerformulierungen mit Co-Tensid
Anorganische Builder: Carbonat, Pyrophosphat, NaOH,
*(+): ja, jedoch weniger

Variation: Tenside	Variation: Builder	Rest-C- Belegung Mineralöl 1	Wasser- benetzbar- keit	Beizab- trag (10 min)	Ölabscheidung (nach 24 h)
		mgC/m²	+/-: ja/nein	g/m²	+/-: ja/nein
Alkylpolyglucosid	Carboxylierte Stärke, Proteinderivat	92 ± 39	-	3,7	+
Alkylpolyglucosid	Carboxylierte Stärke	71 ± 24	-	3,8	(+)*
40 % Alkylaminoxid	Carboxylierte Stärke	19 ± 20	-	4,8	+
Alkylpolyglucosid	Proteinderivat	36 ± 4	-	3,5	+
40 % Alkylaminoxid	Proteinderivat	1,8 ± 1,6	z.T.+	4,9	+
40 % Alkylaminoxid		$3,5 \pm 2,3$	z.T.+	5,1	+
60 % Alkylaminoxid	Proteinderivat	2,2 ± 1,2	z.T.+	4,9	+
40 % Alkylaminoxid	Höhere Anorganik	2,9 ± 1,1	z.T.+	4,5	+
60 % Alkylaminoxid	Höhere Anorganik	1,7 ± 0,2	z.T.+	4,1	+
Vergleich (Industrieprodukt)	Vergleich (Industrieprodukt)	1,2 ± 0,3	+	4,7	+

Extrem niedrige Restbefettungen von etwa 2 mgC/m² wurden mit Alkylaminoxid als Co-Tensid erreicht. Dabei traten teilweise wasserbenetzbare Oberflächen nach dem Entfetten auf. Ohne Proteinderivat wurden die Benetzungseigenschaften der Metalloberfläche etwas verschlechtert. In dieser Versuchsreihe traten keine grundsätzlichen Unterschiede in der Entfettungswirkung für Anteile des eingesetzten Co-Tensides von 40 und 60 % auf. Ein höherer Anteil anorganischer Builder, wie Pyrophosphat und Carbonat, führte zu keiner Verbesserung der Entfettungswirkung.

Der Beizabtrag der Test-Formulierungen lag zwischen 3,7 und 4,9 g/m². Nach dem Abkühlen der Entfettungsbäder kam es über Nacht zu einer selbsttätigen Ölabscheidung, die in einem Einzelfall bei Verwendung carboxylierter Stärke etwas eingeschränkt war.

Das zum Vergleich eingesetzte Industrieprodukt eines alkalischen Beizentfetters für Aluminium führte zu einer Restbefettung von 1,2 mgC/m² und einer wasserbenetzbaren Oberfläche.

Die mit den untersuchten Test-Formulierungen erreichten extrem niedrigen Restbefettungen von etwa 2 - 4 mgC/m² belegen, dass Reinigerkomponenten aus nachwachsenden Rohstoffen zum Entfetten von Aluminium geeignet sind. Dazu werden vergleichbare Konzentrationen wie beim Einsatz von Wirkstoffen auf Basis der Petrochemie benötigt.

6.5 Arbeiten zur Optimierung

6.5.1 Builder und Komplexbildner

Weitere Untersuchungen wurden zur Optimierung von Reinigerformulierungen mit dem Tensidsystem Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid durchgeführt (siehe Tabelle 13).

Sowohl ein phosphatfreier Reiniger als auch eine Formulierung auf der Basis von Pyrophosphat/Carbonat führten zu vergleichbaren Restkohlenstoff-Belegungen von 11 bzw. 10 mgC/m².

Eine Verringerung der Konzentrationen von Tensid und Builder ergab ebenfalls ähnliche Restkohlenstoff-Belegungen von 12 bzw. 9 mgC/m².

Der Co-Komplexbildner Polyasparaginsäure führte gegenüber Iminodibernsteinsäure zu einer Verringerung der Restkohlenstoff-Belegung von 9 - 12 mgC/m² auf 6,9 mgC/m².

Die Builder Pyrophosphat und Triphosphat ermöglichten ähnliche Restkohlenstoff-Belegungen von 6,2 bzw. 7,2 mgC/m². Durch die Kombination von Triphosphat und Carbonat wurde eine weitere relativ geringe Absenkung der Restkohlenstoff-Belegung auf 5,1 mgC/m² erreicht.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass für Reiniger auf der Basis des Tensidsystems Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid mit Streuungen der Restkohlenstoff-Belegungen über einen Basisbereich von etwa 3 - 5 mgC/m² hinaus bis auf etwa 12 mgC/m² gerechnet werden muss.

Tabelle 13: Variation von Builder und Komplexbildner in Reinigerformulierungen, phoshatfreie und carbonatfreie Varianten

Tensid: Alkylpolyglucosid, Alkylaminoxid

Builder	Komplexbildner: Gluconat/ Citrat	Rest-C- Belegung Mineralöl 1 mgC/m ²	Wasser- benetzbar- keit +/-: ja/nein	Massen- verlust g/m²h	Ölabscheidung (nach 24 h)
Pyrophoshat/ Carbonat	Iminodibernstein- säure	9,8 ± 3,9	- Ja/Heili	34,8	+
Pyrophoshat/ Carbonat Builder abgesenkt	Iminodibernstein- säure	9,3 ± 2,1	-	30,0	+
phosphatfrei/ Carbonat	Iminodibernstein- säure	11 ± 8	-	27,0	+
Pyrophoshat/ Carbonat Tensid abgesenkt	Iminodibernstein- säure	12 ± 6	-	22,8	+
Pyrophoshat/ carbonatfrei	Polyasparagin- säure	6,9 ± 3,6	-	28,2	+
Pyrophoshat/ carbonatfrei	Gluconat/ Citrat	6,2 ± 2,0	-	29,4	+
Triphoshat/ carbonatfrei	Gluconat/ Citrat	7,2 ± 1,1	-	38,4	+
Triphosphat/ Carbonat	Gluconat/ Citrat	5,1 ± 1,7	-	37,2	+
Triphoshat/ Carbonat	Gluconat	$4,3 \pm 0,7$	-	36,0	+

6.5.2 Variation der Tenside

Zur Verbesserung der Entfettungswirkung wurde in Reinigerformulierungen mit dem Tensidsystem Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid das Haupttensid variiert (siehe Tabelle 14). Die entsprechenden Alkylpolyglucoside unterscheiden sich vor allem in der Länge der Alkylkette und weiterhin im Oligomerisierungsgrad der Glucose.

Die untersuchten Alkylpolyglucoside ergaben Restkohlenstoff-Belegungen von 3,4 - 6,3 mgC/m².

Einbezogen wurde auch ein schaumarmes Isoalkylpolyglucosid, das ebenfalls zu einer relativ geringen Restkohlenstoff-Belegung von 3,6 mgC/m² führte.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die verfügbaren Alkylpolyglucoside relativ ähnliche Restkohlenstoff-Belegungen ermöglichen. Allerdings besteht ein gewisses Potenzial der Alkylpolyglucosid-Typen für Optimierungsarbeiten.

Wasserbenetzbare Oberflächen wurden allerdings nach dem Entfetten mit den untersuchten Reinigerformulierungen im Tauchverfahren nicht erreicht.

Tabelle 14: Variation von Alkylpolyglucosiden in Reinigerformulierungen

Co-Tensid: Alkylaminoxid

Anorganische Builder: Carbonat, Phosphat, NaOH

Tensid	Rest- C-Belegung Mineralöl 1	Wasser- benetzbar- keit	Massenverlust	Ölabschei- dung (nach 24 h)
	mgC/m²	+/-: ja/nein	g/m²h	+/-: ja/nein
Alkylpolyglucosid, C ₈₋₁₀	5,0 ± 1,1	-	39,0	+
Alkylpolyglucosid, C ₈₋₁₀	4,0 ± 2,7	-	38,4	+
Alkylpolyglucosid, C ₁₂₋₁₄	6.3 ± 2.7	-	36,0	+
Alkylpolyglucosid, C ₈₋₁₄	5,1 ± 1,7	-	37,2	+
Alkylpolyglucosid	3,4 ± 1,4	-	36,6	+
Isoalkylpolyglucosid	$3,6 \pm 0,3$	z.T.+	39,6	+

6.5.3 Einfluss des Co-Tensides

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Co-Tensid variiert, um die Entfettungswirkung weiter zu verbessern. Für verschiedene nichtionische Alkylpolyglucoside wurde anionisches Alkylglucosecarboxylat als Co-Tensid in Reinigerformulierungen mit einem Anteil von 40 % eingesetzt (siehe Tabelle 15).

Reinigerformulierungen mit dem Tensidsystem Alkylpolyglucosid/Alkylglucosecarboxylat ergaben Restkohlenstoff-Belegungen von 24 - 26 mgC/m².

Im Vergleich dazu liegen für Formulierungen mit Alkylaminoxid als Co-Tensid die geringsten Restkohlenstoff-Belegungen bei etwa 3 - 5 mgC/m² im Tauchverfahren.

Durch den Einsatz von Alkylglucosecarboxylat als Co-Tensid konnte keine Verbesserung der Reinigungsgüte erreicht werden.

Tabelle 15: Alkylglucosecarboxylat als Co-Tensid für Alkylpolyglucoside in

Reinigerformulierungen

Anorganische Builder: Carbonat, Phosphat, NaOH

Tensid	Rest- C-Belegung Mineralöl 1	Wasser- benetzbarkeit	Massenverlust	Ölabschei- dung (nach 24 h)
	mgC/m²	+/-: ja/nein	g/m²h	+/-: ja/nein
Alkylpolyglucosid, C ₈₋₁₄ / Alkylglucosecarboxylat	24 ± 7	-	40,2	+
Isoalkylpolyglucosid/ Alkylglucosecarboxylat	26 ± 5	-	42,6	+
Vergleich: Alkylpolyglucosid/ Co-Tensid Alkylaminoxid	3 - 5	z.T.+	37 - 40	+

6.5.4 Wirkstoffkonzentration und Entfettungsbedingungen

Die weitere Optimierung von Reinigerformulierungen auf der Basis des Tensidsystems Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid erfolgte durch die Einbeziehung von Maixmalzuständen hinsichtlich der Tensidkonzentration, des Mischungsverhältnisses der Tenside, der Builderkonzentration, eines Borat/Phosphat-Builders, der Badtemperatur und der Tauchzeit (siehe Tabelle 16).

Durch eine Erhöhung der Tensidkonzentraiton wurde die Restkohlenstoff-Belegung lediglich auf 3,6 mgC/m² gesenkt.

Bei einem Anteil des Haupttensides Alkylpolyglucosid von 50 bis 60 % wurde die geringste Restkohlenstoff-Belegung von 4,2 - 5,1 mgC/m² erreicht.

Eine Erhöhung der Konzentration von Buildern des Typs Carbonat/Phosphat und Carbonat allein führte zu einem schnellen Abfall der Entfettungswirkung bereits nach Durchsatz des ersten Probebleches.

Phosphat ergab als Builder allein die Senkung der Restkohlenstoff-Belegung auf 3,5 mgC/m².

Ein Builder des Typs Borat/Phosphat ermöglichte lediglich eine Restkohlenstoff-Belegung von 7,7 mgC/m².

Durch eine Erhöhung der Badtemperatur auf 70 °C wurde eine Rest-Kohlenstoff-Belegung von 2,2 mgC/m² erreicht. Eine Verlängerung der Tauchzeit beim Entfetten erwies sich als nicht praktikabel.

Im Tauchverfahren wurde mit einer Reinigerformulierung auf der Basis des Tensidsystems Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid eine minimale Restkohlenstoff-Belegung von 2 - 4 mgC/m² erreicht, ohne dass wasserbenetzbare Oberflächen entstanden.

Tabelle 16: Reinigeroptimierung durch Variation von Builder, Wirkstoffkonzentration und Entfettungsbedingungen

Tensid: Alkylpolyglucosid, Alkylaminoxid

Variation: Tenside	Variation: Builder	Rest-C- Belegung Mineralöl 1 mgC/m²	Wasser- benetz- barkeit +/-: ja/nein	Beizab- trag (10 min) *20 min g/m²	Massen- verlust g/m²h
Erhöhung der Tensidkonzentration	Carbonat/ Phosphat	$3,6 \pm 3,0$	z.T.+	5,4	32,4
Mischungsver- hältnis 50/50 %	Carbonat/ Phosphat	4,2 ± 1,2	-	5,7	34,2
Mischungsver- hältnis 60/40 %	Carbonat/ Phosphat	5,1 ± 1,7	-	6,2	37,2
Mischungsver- hältnis 70/30 %	Carbonat/ Phosphat	$8,8 \pm 3,8$	-	5,5	33,0
Alkylpolyglucosid/ Alkylaminoxid	Borat/ Phosphat	7,7 ± 1,8	-	4,5	27,0
Alkylpolyglucosid/ Alkylaminoxid	Erhöhung Carbonat/Phosphat	3,0 - 10,5 6,5 ± 3,8	-	5,8	34,8
Alkylpolyglucosid/ Alkylaminoxid	Erhöhung Carbonat	1,8 - 9,1 4,9 ± 3,8	-	5,6	33,6
Alkylpolyglucosid/ Alkylaminoxid	Erhöhung Phosphat	3,5 ± 1,9	-	5,8	34,8
Alkylpolyglucosid/ Alkylaminoxid	Badtemperatur 70 °C	$2,2 \pm 0,6$	-	6,8	40,8
Alkylpolyglucosid/ Alkylaminoxid	Tauchzeit 20 min	0.6 - 8.7 4.4 ± 4.1	-	6,4*	19,2

6.5.5 Variation von Tensid, Co-Tensid und Builder

Um bei einer Entfettung im Tauchverfahren wasserbenetzbare Oberflächen zu erhalten, wurde ein Tensidsystem aus Alkylpolyglucosid und Alkylbetain in die Untersuchungen einbezogen (siehe Tabelle 17).

Zusätzlich erfolgten eine Variation der Builderkonzentration und des Alkylpolyglucosids.

Eine wesentliche Reduzierung der Restkohlenstoff-Belegung auf 1 mgC/m² ergab der Einsatz des Co-Tensides Alkylbetain.

Alkylbetaine können bedingt durch das Syntheseverfahren Natriumchlorid enthalten.

Allerdings werden auch salzfreie bzw. sehr salzarme Produkte angeboten. Die Anwendung chloridhaltiger Tenside für Korrosionsschutzverfahren unterliegt gewissen Einschränkungen.

Durch eine Erhöhung der Phosphatkonzentration kam es zu Restkohlenstoff-Belegungen von 2,6 - 4,4 mgC/m².

Eine Anhebung der Konzentration der Wirkstoffe Phosphat und Gluconat brachte eine Reduzierung der Restkohlenstoff-Belegung bis auf 1 mgC/m² mit sich.

Auch durch eine Erhöhung der Builders vom Typ Carbonat/Phosphat entstand eine Restkohlenstoff-Belegung von 1,1 mgC/m².

Bei einer Reinheit der Oberfläche von 1 - 2 mgC/m² kam es teilweise zu einer Wasserbenetzbarkeit nach dem Entfetten.

Abschließend wurde das Haupttensid Alkylpolyglucosid variiert.

Mit einer entsprechenden Reinigerfomulierung auf der Basis des Tensidsystems Alkylpolyglucosid/Alkylbetain wurden im Tauchverfahren eine Restkohlenstoff-Belegung von 0,5 mgC/m² und eine wasserbenetzbare Oberfläche erreicht.

Tabelle 17: Reinigeroptimierung durch Variation von Tensid, Co-Tensid und Builder

Variation: Tenside	Variation: Builder	Rest-C- Belegung Mineralöl 1	Wasser- benetzbar- keit	Beizabtrag (10 min)	Massen- verlust
		mgC/m²	+/-: ja/nein	g/m²	g/m²h
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Carbonat/ Phosphat	1,0 ± 1,0	-	5,7	34,2
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Erhöhung Phosphat	$4,4 \pm 0,5$	-	5,6	33,6
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Erhöhung Phosphat	2,6 ± 1,1	z.T.+	5,7	34,2
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Erhöhung Phosphat/ Gluconat	2,2 ± 0,5	z.T.+	6,3	37,8
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Erhöhung Phosphat/ Gluconat	1,0 ± 0,7	z.T.+	6,5	39,0
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Erhöhung Gluconat	2,1 ± 0,7	z.T.+	5,8	34,8
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Erhöhung Carbonat/ Phosphat	1,1 ± 0,5	z.T.+	6,6	39,6
Alkylpolyglucosid/ Alkylbetain	Carbonat/ Phosphat	0,5 ± 0,6	+	5,9	35,4

6.6 Erprobung einiger Reiniger

Um die Übertragbarkeit der im Tauchverfahren erhaltenen Ergebnisse in die Praxis zu überprüfen, erfolgte die Erprobung ausgewählter Reinigerformulierungen im für die Anwendung wesentlichen Spritzverfahren (siehe Tabelle18).

Eine Reinigerformulierung auf der Basis des Tensidsystems Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid führte bei voller Konzentration des Beizverstärkers Natriumhydroxid im Spritzverfahren zu einer Restkohlenstoff-Belegung von 1,2 mgC/m² und einer Wassebenetzbarkeit der Oberfläche nach dem Entfetten. Eine Reduzierung der Natriumhydroxidkonzentration auf ein Drittel ergab einen Anstieg der Restkohlenstoff-Belegung auf 3,5 mgC/m².

Auch eine Reinigerformulierung auf der Basis des Haupttensides Isoalkylpolyglucosid brachte im Spritzverfahren eine Restkohlenstoff-Belegung von 1,0 mgC/m² bei voller Wasserbenetzbarkeit.

Der Massenverlust durch den beim Entfetten integrierten Beizvorgang betrug 40 - 46 g/m²h, was einem Beizabtrag von 2,0 - 2,3 g/m² entspricht.

Im Vergleich zum Spritzverfahren wurde mit dem gleichen Tensidsystem im Tauchverfahren lediglich eine Restkohlenstoff-Belegung von etwa 3 - 5 mgC/m² erreicht, ohne dass eine Wasserbenetzbarkeit der Oberfläche auftrat.

Tabelle 18: Erprobung ausgewählter Reinigerformulierungen im Spritzverfahren

Co-Tensid: Alkylaminoxid

Anorganische Builder: Carbonat, Phosphat, NaOH

Tensid	Builder	Rest-C- Belegung Mineralöl 1	Wasser- benetzbar- keit	Massen- verlust	Ölabschei- dung (nach 24 h)
		mgC/m²	+/-: ja/nein	g/m²h	+/-: ja/nein
Alkylpolyglucosid	Triphoshat/ Carbonat NaOH: Unterkonz.	3.5 ± 0.5	-	14	+
Alkylpolyglucosid	Triphoshat/ Carbonat	1,2 ± 1,0	+	40	+
Alkylpolyglucosid	Pyrophosphat/ Carbonat	7,4 ± 3,6	-	8	+
Isoalkylpolyglucosid	Triphoshat/ Carbonat	1,0 ± 0,4	+	46	+
Vergleich: Tauchen Alkylpolyglucosid	Triphoshat/ Carbonat	5,1 ± 1,7	-	37	+

6.7 Prozesskontrolle

Die analytische Überwachung von Entfettungsbädern richtet sich im Grundsatz vor allem auf die Reinigerorganik, die Anorganik und die Beizwirkung.

Die freie Alkalität oder freie Natronlauge kann dabei als Maß für die Beizwirkung gegenüber Aluminium herangezogen werden.

Zur groben Orientierung ist außerdem die Messung des pH-Wertes im Entfettungsbad möglich.

Der Leitwert erfasst dagegen alle ionischen Komponenten, unabhängig davon ob anorganische oder organische Stoffe vorliegen. Starke Alkalien verfügen dabei im Allgemeinen über die größte elektrische Leitfähigkeit.

Die Bestimmung der Reinigerorganik ist durch die Messung des TOC-Wertes als universellem Summenparameter möglich. In demulgierenden Systemen treten dabei kaum größere Anstiege der Ölkonzentration auf. Der TOC-Wert ermöglicht orientierende Aussagen zur Tensidkonzentration.

Eine genauere Bestimmung der Tensidkonzentration ist durch die Messung der dynamischen Oberflächenspannung möglich. Außerdem können Tenside über eine Entschäumer-Titration mit einfachen Mitteln erfasst werden. Schließlich stehen für die Titration von Tensiden auch ionenselektive Elektroden zur Verfügung.

Der Einsatz einer analytischen Badüberwachung setzt allerdings das Vorhandensein stark abgereicherter Entfettungsbäder mit entsprechend großem Flächendurchsatz von Entfettungsgut voraus.

6.8 Schaumverhalten der untersuchten Tenside

Industriereiniger, die im Spritzverfahren zum Einsatz kommen, erfordern eine schnelle Entschäumung innerhalb von 0,5 - 1 min.

Daher wurden die untersuchten Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen hinsichtlich ihrer Schaumeigenschaften charakterisiert. Das Schaumverhalten wurde durch ein Schüttelverfahren bestimmt. Die Durchführung erfolgte mit 100 ml Entfettungsbad in einem 500 ml-Messzylinder mit Verschluss und zehnmaligem Schütteln. Oberhalb der Raumtemperatur wurde eine Temperierung über 30 min im Wasserbad vorgenommen.

Die Schaumeigenschaften der wichtigsten untersuchten Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen wurden in einer Übersicht zusammengestellt (siehe Tabelle 19).

Alkylpolyglucosid bildet einen stabilen Schaum, der nach 1 min ein Volumen von 250 ml erreicht. Im Gegensatz dazu ist Isoalkylpolyglucosid ein schaumarmes Tensid (5 ml nach 1 min). Die untersuchten Sucroseester führten zu einem verringerten Schaumvolumen von 35 - 70 ml nach 1 min.

Verschiedene Co-Tenside, wie Alkylaminoxid, Alkylglucosecarboxylat und Alkylsulfat, ergaben eine leichte Erhöhung des Schaumvolumens auf 280 - 400 ml nach 1 min.

Ein Referenzreiniger auf Basis der Petrochemie aus der laufenden Produktion war sehr schaumarm eingestellt und zeigte nach 1 min ein Schaumvolumen von 5 ml, das einer Schaumhöhe von 3 mm entspricht.

Tabelle 19: Schaumentwicklung ausgewählter Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen Schüttelverfahren bei Raumtemperatur, Haupttensid: Alkylpolyglucosid

Tensid	Schaumvolumen (nach 1 min)	Schaumhöhe (nach 1 min)
	ml	mm
100 % Alkylpolyglucosid	250	129
100 % Isoalkylpolyglucosid	5	3
40 % Sucrose Stearate	70	36
40 % Sucrose Palmitate	35	18
40 % Alkylaminoxid	330	170
40 % Alkylglucosecarboxylat	280	144
40 % Alkylsulfat	270	139
40 % Octanoyl-methylglucamid	340	175
40 % Decanoyl-methylglucamid	410	211
20 % Octanoyl-methylglucamid 20 % Decanoyl-methylglucamid	420	216
20 % Alkylaminoxid	370	191
20 % Alkylglucosecarboxylat	320	165
20 % Alkylsulfat	400	206
20 % Isoalkylpolyglucosid	350	180
60 % Alkylaminoxid	330	170
60 % Alkylglucosecarboxylat	280	144
20 % Alkylaminoxid 20 % Alkylglucosecarboxylat	250	129
30 % Alkylaminoxid 30 % Alkylglucosecarboxylat	320	165
Referenzreiniger: petrochemische Basis	5	3

Das Schaumvolumen einer Reinigerformulierung auf der Basis von Alkylpolyglucosid stieg mit zunehmender Temperatur von 270 ml bei 21 °C auf 360 ml bei 60 °C (siehe Abbildung 2).

Die Zeitabhängigkeit des Schaumvolumens verschiedener Tenside zeigt Abbildung 3.

Das betrachtete Co-Tensid verstärkt die Schaumentwicklung. Der Referenzreiniger und Isoalkylpolyglucosid entschäumen bereits nach 30 sec nahezu vollständig.

Die untersuchten Vorzugstenside auf der Basis nachwachsender Rohstoffe bilden stabile Schäume. Zur Verringerung der Schaumstabilität ist daher wie beim Einsatz von Tensiden auf Basis der Petrochemie der Zusatz von Entschäumern notwendig. Durch weitere Untersuchungen wurde die Entschäumung von Reinigerformulierungen auf der Basis von Alkylpolyglucosid im Labor experimentell nachgewiesen.

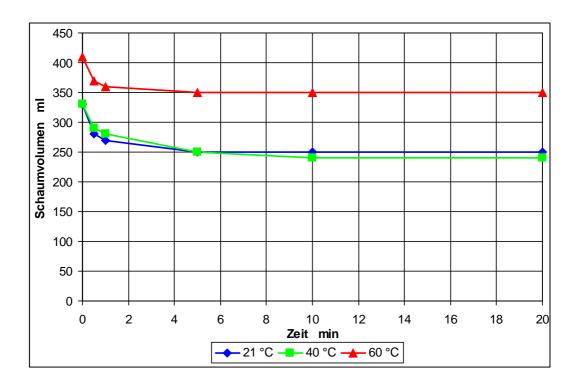


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit des Schaumverhaltens einer Reinigerformulierung auf der Basis von Alkylpolyglucosid

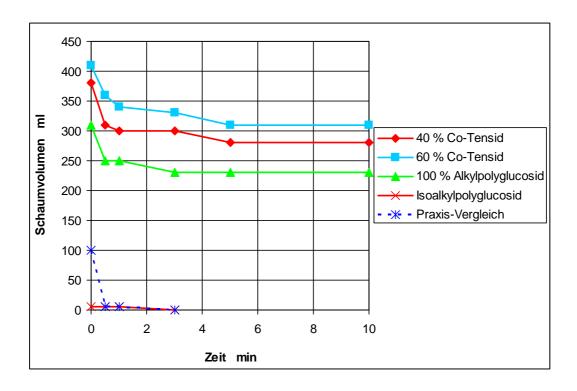


Abbildung 3: Schaumverhalten verschiedener Tenside bei Raumtemperatur

6.9 Schaumkontrolle

6.9.1 Testsubstanzen zur Schaumreduktion

Eingangs wurde die prinzipielle Eignung bestimmter definierter Stoffe zur Entschäumung von Alkylpolyglucosiden im Gemisch mit einem Co-Tensid untersucht (siehe Tabelle 20).

Im Kernbereich wurden Komponenten aus nachwachsenden Rohstoffen ausgewählt, die durch Stoffe auf Basis der Petrochemie und mineralischen Ursprungs ergänzt wurden. Besonderer Wert wurde dabei auf solche Stoffe gelegt, die im Entfettungsbad weitgehend unlöslich sind.

Die untersuchten Kieselsäureprodukte waren wenig wirksam als Entschäumer für Alkylpolyglucosid.

Glycerin, Sorbitantrioleat, Oleyloleat und Rapsöl zeigten ebenfalls keine ausreichende Wirksamkeit.

Außerdem wurden Paraffinöl, Dioctylether und Ethylhexylstearat mit nur geringem Erfolg als Entschäumer getestet.

Als am aussichtsreichsten erwies sich der aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbare Oleylalkohol als Vertreter der Fettalkohole mit einem Schaumvolumen von 40 ml und einer

Schaumhöhe von 21 mm 1 min nach dem Schütteln. Oleylalkohol ist als Komponente von Entschäumern für Tensidsysteme aus Alkylpolyglucosid denkbar.

Tabelle 20: Entschäumung von Reinigerformulierungen durch Testsubstanzen

Schüttelverfahren (Raumtemperatur)

AGL: Alkylpolyglucosid, AAO: Alkylaminoxid

Entschäumer	Tensid	Schaum- volumen	Schaum- höhe	Schaum- volumen	Schaum- höhe
1 g/l im Bad		ml	mm	ml	mm
Zeit min		0	,5		1
Vergleich: entschäumerfrei	AGL	250	129	250	129
Vergleich: entschäumerfrei	AGL/AAO	340	175	330	170
Kieselsäure 1	AGL/AAO 40/60 %	310	160	300	155
Kieselsäure 2, modifiziert	AGL/AAO	240	124	230	118
Kieselsäure 3, modifiziert	AGL/AAO 40/60 %	310	160	290	149
Glycerin	AGL/AAO	350	180	340	175
Oleylalkohol	AGL/AAO	40	21	40	21
Kieselsäure 2/ Oleylalkohol 40/60 %	AGL/AAO	60	31	60	31
Sorbitantrioleat	AGL	200	103	200	103
Paraffinöl DAB 7	AGL/AAO minimierte Konzentration	300	155	290	149
Oleyloleat	AGL/AAO	420	216	410	211
Dioctylether	AGL/AAO	270	139	250	129
Ethylhexylstearat	AGL/AAO	310	160	300	155
Rapsöl	AGL/AAO	340	175	320	165

6.9.2 Entschäumer aus nachwachsenden Rohstoffen

In die weiteren Untersuchungen wurden konfektionierte Entschäumer einbezogen, die entweder pflanzliche Ester oder petrochemisch hergestellte analog aufgebaute Ester, wie Isoalkylcarbonat, enthalten und frei von Polysiloxanen sind. Außerdem werden in den Produkten weitere Komponenten auf Basis der Petrochemie verwendet. Das Schaumvolumen für die Entschäumer 1 bis 4 betrug 1 min nach dem Schütteln 130 - 380 ml, was einer Schaumhöhe von 67 - 196 mm entspricht (siehe Tabelle 21).

Eine begrenzte Entschäumung wurde lediglich mit einem Gemisch von Entschäumer 2 auf der Basis von pflanzlichen Estern und Oleylalkohol erreicht. Das entsprechende Schaumvolumen lag 1 min nach dem Schütteln bei 50 ml bzw. einer Schaumhöhe von 26 mm.

Tabelle 21: Entschäumer, die meist auf nachwachsenden Rohstoffen basieren

Entschäumerkonzentration im Entfettungsbad: 1,0 g/l

Schüttelverfahren (Raumtemperatur)

AGL: Alkylpolyglucosid, AAO: Alkylaminoxid

Entschäumer	Tensid	Schaum- volumen	Schaum- höhe	Schaum- volumen	Schaum- höhe
1 g/l im Bad		ml	mm	ml	mm
Zeit min		0	,5		1
Vergleich: entschäumerfrei	AGL	250	129	250	129
Vergleich: entschäumerfrei	AGL/AAO	340	175	330	170
Vergleich: Ist-Stand	Referenzreiniger: petrochemische Basis	5	3	5	3
Entschäumer 1	AGL	240	124	220	113
Entschäumer 2	AGL/AAO	140	72	130	67
Entschäumer 2/ Oleylalkohol 50/50 %	AGL/AAO	50	26	50	26
Entschäumer 3	AGL/AAO	240	124	220	113
Entschäumer 4	AGL/AAO	390	201	380	196

Entschäumer 1: pflanzliche Öle, Glycole, nichtionische Tenside

Entschäumer 2: pflanzliche Ester

Entschäumer 3: pflanzliche Fette, Emulgatoren

Entschäumer 4: Isoalkylcarbonat (petrochemische Basis)

6.9.3 Polysiloxane als Entschäumer

Konfektionierte Entschäumer stehen weiterhin auf der Basis von Polysiloxanen zur Verfügung. Zur Abschätzung der Verträglichkeit sei erwähnt, dass Polydimethylsiloxan als Lebensmittelzusatzstoff E 900 zugelassen ist.

Die Entschäumer 5 bis 7 enthalten Polysiloxane, die für bestimmte Beschichtungsprozesse mit hohen Anforderungen nicht gut geeignet sind. Die Entschäumer 8 bis 12 basieren auf petrochemisch modifizierten Siloxanen, die weniger hydrophob sind und als besser prozessverträglich eingestuft werden. Organisch modifizierte Siloxane können daher prinzipiell an Stelle von Polysiloxanen eingesetzt werden.

Tabelle 22: Entschäumer auf der Basis von Polysiloxanen und organisch modifizierten Polysiloxanen

Entschäumerkonzentration im Entfettungsbad: 1,0 g/l

Schüttelverfahren (Raumtemperatur)

AGL: Alkylpolyglucosid, AAO: Alkylaminoxid, AB: Alkylbetain

Entschäumer	Tensid	Schaum- volumen	Schaum- höhe	Schaum- volumen	Schaum- höhe
1 g/l im Bad		ml	mm	ml	mm
Zeit min		0	,5		1
Vergleich: entschäumerfrei	AGL/AAO	340	175	330	170
Vergleich: entschäumerfrei	AGL/AB	330	170	320	165
Entschäumer 5	AGL/AAO	50	26	30	15
Entschäumer 5	IsoAGL/AAO	10	5	10	5
Entschäumer 5	AGL/AAO	55	28	50	26
Entschäumer 5/ Oleylalkohol 50/50 %	AGL/AAO	20	10	20	10
Entschäumer 6	AGL/AAO	40	21	25	13
Entschäumer 6	AGL/AAO	80	41	50	26
Entschäumer 6	AGL/AAO	25	13	10	5
Entschäumer 6	AGL/AAO	5	3	2	1
Entschäumer 7	AGL/AB	8	4	5	3
Entschäumer 8	AGL/AAO	10	5	10	5
Entschäumer 9	AGL/AAO	170	88	150	77
Entschäumer 10	AGL/AAO	10	5	10	5
Entschäumer 11	AGL/AAO	35	18	25	13
Entschäumer 12	AGL/AAO	0	0		

Entschäumer 5: Kieselsäure, Polydimethylsiloxan, Fettalkohole

Entschäumer 6: Silikon, Emulgator aus nachwachsenden Rohstoffen

Entschäumer 7: Polydimethylsiloxan

Entschäumer 8, 9, 10, 11: organisch modifizierte Siloxane, frei von Polydimethylsiloxanen

Entschäumer 12: organisch modifizierte Siloxane

Reiniger auf der Basis des Tensidsystems Alkylpolyglucosid/Co-Tensid werden durch Entschäumer 5 auf ein Schaumvolumen von 30 - 50 ml (15 - 26 mm Schaumhöhe) entschäumt (siehe Tabelle 22). Im Gemisch von Entschäumer 5 mit Oleylalkohol fällt das Schaumvolumen auf 20 ml (10 mm Schaumhöhe).

Mit Entschäumer 6 werden je nach Reinigerformulierung entweder Schaumvolumina von 10 - 50 ml (5 - 26 mm Schaumhöhe) oder ein Schaumvolumen von 2 ml (1 mm Schaumhöhe) erreicht.

Entschäumer 7 führte zu einer sehr wirksamen Reduzierung der Schaumwirkung auf ein Schaumvolumen von 5 ml (3 mm Schaumhöhe).

Die Entschäumer 8 bis 11 erwiesen sich entweder als fast ausreichend oder als zu gering wirksam. Die entsprechenden Schaumvolumina betrugen 10 ml (5 mm Schaumhöhe) oder 25 – 150 ml (13 – 77 mm Schaumhöhe).

Der Entschäumer 12 führte zu einer sehr wirksamen Entschäumung des Tensidsystems Alkylpolyglucosid/Co-Tensid. Dabei entstanden teilweise hydrophobe Oberflächen.

6.9.4 Einfluss der Konzentration

Abschließend wird die Abhängigkeit der Schaumreduzierung von der Konzentration ausgewählter Entschäumer dargestellt (siehe Tabelle 23).

Unter Praxisbedingungen ist davon auszugehen, dass die Konzentration von Entschäumern in Entfettungsbädern maximal etwa 1 g/l betragen darf. Außerdem handelt es sich bei den meisten Alkylpolyglucosiden und den Co-Tensiden um stark schäumende Tenside.

Die Entschäumer 1 und 2 auf der Basis pflanzlicher Öle erreichen bei einer Konzentration von 2 g/l ein Schaumvolumen zwischen 80 und 230 ml (41 – 118 mm Schaumhöhe).

Der Entschäumer 5 auf der Basis von Polydimethylsiloxan und Fettalkoholen erfordert eine Konzentration von 2 g/l und führt zu einem Schaumvolumen das 5 - 8 ml entspricht (3 - 4 mm Schaumhöhe).

Der Entschäumer 6 ist bei einer Konzentration von 1 g /l je nach Reinigerformulierung mehr oder weniger wirksam (2 ml Schaumvolumen, 1mm Schaumhöhe).

Der Entschäumer 7 auf der Basis von Polydimethylsiloxan benötigt ebenfalls eine Konzentration von 1 g/l, um auf 5 ml Schaumvolumen (3 mm Schaumhöhe) zu entschäumen.

Tabelle 23: Einfluss der Entschäumerkonzentration

Schüttelverfahren (Raumtemperatur)

Schaum nach 1 min

AGL: Alkylpolyglucosid, AAO: Alkylaminoxid, AB: Alkylbetain

Entschäumer/		Volumen	Höhe	Volumen	Höhe	Volumen	Höhe
Schaum	Tensid						
nach 1 min		ml	mm	ml	mm	ml	mm
Konzentration		0,	5	1		2	
im Bad g/l		0,			1	_	ı
Entschäumer 1	AGL	230	118	220	113	230	118
Entschäumer 2	AGL/AAO	130	67	130	67	80	41
Entschäumer 5	AGL/AAO	60	31	30	15	5	3
Entschäumer 5	AGL/AAO			50	26	8	4
Entschäumer 6	AGL/AAO	90	46	50	26		
Entschäumer 6	AGL/AAO	50	26	2	1		
Entschäumer 7	AGL/AB	15	8	5	3		
Oleylalkohol	AGL/AAO			40	21	30	15

6.10 Demulgierung von Entfettungsbädern

Zur Vermeidung von Ölanstiegen im Entfettungsbad werden demulgierende Reiniger bevorzugt. Dadurch kommt es zu einer Verlängerung der Badstandzeit. Weniger Neuansätze bedeuten aber auch eine geringere Umweltbelastung, verbunden mit minimalen Chemikalienkosten.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass Alkylpolyglucosid in relativ geringen Konzentrationen zu einer selbsttätigen Ölabscheidung nach Abkühlung des Entfettungsbades führt.

Im Gegensatz dazu erfolgte bei relativ hohen Konzentrationen von Alkylpolyglucosid eine stabile Emulgierung der Öle.

Die mit einem Anteil von 20 - 60 % eingesetzten Co-Tenside verhielten sich hinsichtlich der Demulgierung bei einer relativ niedrigen Konzentration des Gesamt-Tensides ähnlich wie Alkylpolyglucosid allein.

Die meisten getesteten organischen Builder führten zu einer selbsttätigen Ölabscheidung nach Abkühlung des Entfettungsbades.

Ausnahmen bildeten Stärke und teilcarboxylierte Stärke, besonders wenn sie in relativ hohen Konzentrationen eingesetzt wurden.

Sucroseester ergaben als Co-Tenside eine leichte Verringerung der Demulgierung. Ein ähnliches Verhalten zeigte Alkylbetain als Co-Tensid.

6.11 Kostenbetrachtung

Zur Abschätzung des Aufwandes wurde eine Kostenbetrachtung vorgenommen, die von unserem Kooperationspartner NABU-Oberflächentechnik GmbH erarbeitet wurde.

Betrachtet werden die Testrezepturen Variante 1 und Variante 2, die Komponenten aus nachwachsenden Rohstoffen enthalten (siehe Tabelle 24).

Im Einzelnen werden Alkylpolyglucosid, Gluconat, Citrat, Pyrophosphat, Polyphosphat, Carbonat und Natriumhydroxid verwendet. Als Referenzreiniger dient ein Beizentfetter für Aluminium auf Basis der Petrochemie, der dem Stand der Technik entspricht.

Tabelle 24: Testrezepturen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe

Komponente	Variante 1	Variante 2
Alkylpolyglucosid	+	+
Gluconat-Na	+	+
Citrat-Na	+	+
Na-Polyphosphat		+
Na-Pyrophosphat	+	
Na-Carbonat	+	+
Na-Hydroxid	+	+
Wasser	+	+

Betrachtet wurde die Herstellung eines Containers mit dem Fassungsvermögen von 1000 kg für jeden Reiniger, der ein typisches Gebinde der industriellen Reinigung darstellt. Der Mehrverkaufspreis als niedrigster Verkaufspreis ab Werk ergibt sich aus den unterschiedlichen Rohstoffkosten:

Mehrverkaufspreis

- Variante 1 (aus nachwachsenden Rohstoffen): 0,72 €/kg
- Variante 2 (aus nachwachsenden Rohstoffen): 0,71 €/kg
- Referenzreiniger (auf petrochemischer Basis): 0,84 €/kg

Die Testrezepturen sind gegenüber dem Referenzreiniger hinsichtlich der Kosten konkurrenzfähig. Dabei ist Spielraum für eventuell notwendige Additive vorhanden.

7 Diskussion

Aus den untersuchten Wirkstoffen wurde zunächst durch Entfettungsversuche mit Modell-Reinigern ein Alkylpolyglucosid mit einer relativ breiten Verteilung der Alkylkettenlänge von 8 - 14 Kohlenstoffatomen pro Molekül als Vorzugstensid ausgewählt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Entfettungswirkung der Alkylpolyglucoside erheblich von der stofflichen Matrix des Reinigers abhängen kann.

In Modell-Reinigern aus Alkylpolyglucosid und Natriumhydroxid führten die organischen Builder Iminodisuccinat, Citrat, Gluconat und Proteinderivat zu den niedrigsten Restbefettungen. Polyasparaginsäure, Polysuccinimid, Ligninsulfonsäure, Carboxymethylcellulose und carboxylierte Stärke ergaben mittlere Restbefettungen. Carboxylierte Stärke stand lediglich in teilcarboxyliertem Zustand zur Verfügung.

Als Co-Tenside für Alkylpolyglucosid erwiesen sich in Modell-Reinigern Alkylglucosecarboxylat, Alkylsulfat und Alkylaminoxid, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, als am besten geeignet. Bis zu einem Anteil der Co-Tenside von 40 % konnte die Entfettungswirkung von Alkylpolyglucosid gesteigert werden.

N-Alkanoyl-N-methylglucamide verhielten sich als Co-Tenside ähnlich wie Alkylpolyglucosid, sodass keine Verringerung der Restbefettung erreicht werden konnte.

Ein Referenzreiniger auf Basis der Petrochemie führte im Tauchverfahren zu Restkohlenstoff-Belegungen von 1,2 mgC/m² und wasserbenetzbaren Oberflächen nach dem Entfetten und Spülen.

Mit Reinigerformulierungen, die 100 % Alkylpolyglucosid enthielten, wurden Restbefettungen von etwa 20 mgC/m² erreicht. Durch die Zugabe von 40 % Alkylaminoxid als Co-Tensid wurden die Restbefettungen im Tauchverfahren weiter bis auf extrem niedrige Werte von etwa 2 mgC/m² gesenkt. Dabei traten jedoch nur teilweise wasserbenetzbare Oberflächen auf.

Arbeiten zur Optimierung von Reinigern waren auf eine Variation von Tensid, Co-Tensid, anorganischen Buildern, organischen Buildern, Komplexbildner, Wirkstoffkonzentration und Entfettungsbedingungen gerichtet.

Dabei zeigte sich statistisch belegt, dass die geringsten Restbefettungen in einem Streubereich von etwa 3 - 6 mgC/m² im Tauchverfahren lagen.

Iminodibernsteinsäure führte nicht zu einer Verbesserung der Entfettungswirkung. Phosphatfreie Reiniger auf der Basis von Carbonat und Natriumhydroxid sind unter Laborbedingungen möglich und erreichten eine etwas höhere Restbefettung als der Builder Phosphat/Carbonat.

Eine Variation des Haupttensids Alkylpolyglucosid in Reinigern führte nur zu relativ geringen Unterschieden in der Restbefettung von 3,4 - 6,3 mgC/m².

Zur Feinabstimmung von Reinigerformulierungen können diese Ergebnisse jedoch wirkungsvoll genutzt werden.

Alkylglucosecarboxylat erwies sich als Co-Tensid in Reinigern als ungeeignet.

Die Erhöhung der Tensidkonzentration, die Variation des Anteils von Haupttensid und Co-Tensid und die Erhöhung der Konzentration der Builder Carbonat/Phosphat führte für das Tensidsystem Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid zu keiner weiteren Verringerung der Restbefettung.

Builder vom Typ Borat/Phosphat brachten ebenfalls keine Verbesserung der Ergebnisse.

Eine Erhöhung der Temperatur des Entfettungsbades auf 70 °C im Tauchverfahren ließ die Restkohlenstoff-Belegung auf 2,2 mgC/m² sinken.

Eine entscheidende Verbesserung der Entfettungswirkung gelang durch den Einsatz von Alkylbetain als Co-Tensid, wobei eine Restkohlenstoff-Belegung von 1 mgC/m² erreicht wurde. Durch die Variation des Alkylpolyglucosides wurde dann die Restbefettung auf 0,5 mg/Cm² im Tauchverfahren gesenkt. Wasserbenetzbare Oberflächen wurden dabei erhalten. Es sei darauf hingewiesen, dass Alkylbetain im Standardfall herstellungsbedingt Natriumchlorid enthält. Dadurch kann die Anwendung für Korrosionsschutzzwecke im Einzelfall eingeschränkt werden.

Verschiedene Reiniger, die auf dem Tensidsystem Alkylpolyglucosid/Alkylaminoxid basieren, wurden einer Erprobung im Spritzverfahren unterzogen. Dabei kam es zu einer Reduzierung der Restkohlenstoff-Belegung auf etwa 1 mgC/m² im Spritzverfahren. Erforderlich zur gewünschten Funktion war dabei die volle Konzentration der Beizkomponente Natriumhydroxid im Reiniger. Bei der Entfettung im Spritzverfahren wurden wasserbenetzbare Oberflächen erhalten.

Die meisten untersuchten Tenside, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, bilden stabile Schäume. Die gleiche Aussage kann für Tenside auf Basis der Petrochemie getroffen werden. Andererseits steht Isoalkylpolyglucosid als schaumarmes Tensid zur Verfügung. Wie Tenside auf Basis der Petrochemie, erfordern Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen daher den Einsatz von Entschäumern für die Anwendung im Spritzverfahren.

Zur Entschäumung von Reinigern auf der Basis von Alkylpolyglucosiden erwiesen sich Fettalkohole, wie der aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbare Oleylalkohol, als begrenzt wirksam. Oleylalkohol ist jedoch als Entschäumerkomponente denkbar.

Entschäumer auf der Basis pflanzlicher Ester zeigten keine ausreichende Schaumreduktion. Mit Polysiloxanen lassen sich Alkylpolyglucoside entschäumen. So ist Polydimethylsiloxan als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen. Wegen der ausgeprägten Hydrophobie können jedoch Störungen bei Beschichtungsarbeiten auftreten.

Abhilfe schafft der Einsatz organisch modifizierter Polysiloxane.

Die getesteten Entschäumer auf der Basis organisch modifizierter Polysiloxane waren entweder fast geeignet oder relativ hydrophob eingestellt.

Zur Entschäumung von Reinigern auf der Basis von Alkylpolyglucosiden stehen damit nur relativ begrenzt Produkte zur Verfügung, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

8 Öffentlichkeitsarbeit

Wesentliche Zwischenergebnisse des Vorhabens wurden bereits auf einer Tagung als Poster einem breiten Teilnehmerkreis von Nutzern nachwachsender Rohstoffe vorgestellt [19].

Die gesamten Ergebnisse des Vorhabens sind für die Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift vorgesehen. Ein entsprechendes Manuskript wird gegenwärtig erarbeitet.

Außerdem sollen in der nächsten Zeit potenzielle Interessenten, Nutzer und Kunden über den erreichten Stand und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten durch entsprechende Fachveranstaltungen direkt informiert werden.

Die Nutzung der Ergebnisse des Vorhabens ist besonders für die Branche der Beschichtung von Aluminium unter Verwendung von Konversionsüberzügen interessant, wobei weitere analoge Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Oberflächentechnik prinzipiell durchaus denkbar sind.

9 Fazit

Eine Bewertung der abschließend vorliegenden Situation bezüglich der Ergebnisse des Vorhabens beinhaltet die Kategorien Wirkungen, Stoffe, Ökobilanzierung, technische Nutzung und Gesamteinschätzung (siehe Tabelle 25).

Tabelle 25: Übersicht der Ergebnisse

Kenngröße	Ergebnis
Wirkungen	
Entfettungswirkung	sehr geringe Rest-Befettungen
Wasserbenetzbarkeit	wird erreicht
Metallabtrag	entspricht dem Ist-Stand
Demulgierung	Öl-Abscheidung erfolgt selbsttätig
Stoffe	
Wirkstoffkonzentration	vergleichbar mit dem Ist-Stand
Rohstoffbasis der Tenside	nachwachsende Rohstoffe
Organische Builder	aus nachwachsenden Rohstoffen
Ökobilanzierung	
CO ₂ -Bilanz	CO ₂ -Emissionen werden verringert, siehe Abschlussbericht des ITUC der Uni Jena als Kooperationspartner
Technische Nutzung	
Verfügbarkeit der Komponenten	im technischen Maßstab gegeben
Kosten für Reiniger aus nachwach- senden Rohstoffen	für Basisrezepturen bis 15 % geringer als für Referenzreiniger auf petrochemischer Basis
Gesamteinschätzung	
Technische Machbarkeit	wurde experimentell nachgewiesen
Ziele des Vorhabens	wurden erreicht
Technische Umsetzung der Ergebnisse	erfolgt durch den Kooperationspartner NABU unter Verwendung von Basislösun- gen des Vorhabens

Die Entfettungswirkung der Reiniger aus nachwachsenden Rohstoffen ist sehr gut, was extrem niedrige Rest-Befettungen von 0,5 mgC/m² belegen. Die geforderte Wasserbenetzbarkeit der gereinigten Oberfläche wurde sowohl im Tauchverfahren als auch im Spritzverfahren erreicht. Der Metallabtrag der Beizentfetter entspricht dem Ist-Stand. Die für eine hohe Badstandzeit wichtige selbsttätige Demulgierung von Öl im Entfettungsbad tritt auf.

Die Wirkstoffkonzentration der Reiniger aus nachwachsenden Rohstoffen entspricht in etwa dem Ist-Stand. Die eingesetzten Tenside und organischen Builder werden aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt.

Die vom Kooperationspartner ITUC der Uni Jena erstellte CO₂-Bilanz belegt sehr eindrucksvoll, dass durch den Einsatz von Komponenten aus nachwachsenden Rohstoffen in Industriereinigern die CO₂-Emissionen erheblich verringert werden (siehe Abschlussbericht der Uni Jena als Kooperationspartner).

Die Möglichkeit der technischen Nutzung ergibt sich einerseits aus der Verfügbarkeit der getesteten Reinigerkomponenten im technischen Maßstab. Andererseits belegt die durchgeführte Kostenkalkulation, dass die Kosten für die betrachteten Basisrezepturen um bis zu 15 % geringer sind als für den Referenzreiniger auf petrochemischer Basis. Damit sind Reserven für eventuell notwendige Zusatzstoffe vorhanden. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes wird ein in etwa vergleichbarer Kostenrahmen erwartet.

Daraus werden abschließend die folgenden Aussagen abgeleitet.

Die technische Machbarkeit wurde experimentell nachgewiesen. Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht. Damit sind die Voraussetzungen zur technischen Umsetzung der Ergebnisse des Vorhabens durch den Kooperationspartner NABU unter Verwendung von erarbeiteten Basislösungen erfüllt.

10 Literatur

- [1] Wässrige Systeme, Richtlinien vom DGO-Arbeitskreis "Reinigen", Galvanotechnik 80 (1989) 7, 2275 - 2282
- [2] Röper, H.: Perspektiven nachwachsender Rohstoffe, insbesondere von Stärke und Zucker, Universität Braunschweig, www.oekochemie.tu-bs.de
- [3] Biermann, M.; Schmid, K.; Schulz, P.: Alkylpolyglucoside Technologie und Eigenschaften, starch/stärke 45 (1993), 281
- [4] Cartarius, R.; Krause, T.; Vogel, H.: Kinetische Modellierung der reduktiven Aminierung von Isomaltulose an einem Palladium-Katalysator, Chem. Ing. Tech. 73 (2001) 3, 257 262
- [5] Lenoir, D.; Metzger, J.O.: Leitmotiv Nachhaltigkeit: erneuerbare Rohstoffe, Synthesen, Nachrichten aus der Chemie 52 (2004) 6, 666 671
- [6] Stieglitz, U.: Bestandteile von Fertigungshilfsstoffen und Vorbehandlungschemikalien, Studie, IKS Dresden 1991, unveröffentlicht
- [7] Glucosamides: The challenge of a new sugarbased surfactant, Studie 1993 1998, Colin A. Houston & Associates, Inc., www.colin-houston.com
- [8] Hill, K.: Hydrophobe Alkylglucoside Synthese und Eigenschaften, Henkel-Referate 29 (1993), 30 35
- [9] Martienssen, M.; Reichel, O.; Schirmer, M.: Einsatz oberflächenaktiver Substanzen zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit von Mineralölkohlenwasserstoffen, Chem. Ing. Tech. 75 (2003) 11, 1749 - 1755
- [10] Aha, B.S.: Biologisch abbaubare Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen: N-Acylamino-Säuren - Synthese und Eigenschaften, Dissertation, Universität Wuppertal 1999
- [11] Schmid, K.: Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen für Wasch- und Reinigungsmittel, in: Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, H. Eierdanz (Hrsg.), VCH-Verlag, Weinheim 1996, 41
- [12] Böge, K.; Tietze, L.F., Synthese von Alkylpolyglycosiden, Fett/Lipid 100 (1998),36
- [13] Förster, T.; Hensen, H.; Hofmann, R.; Salka, B.A.: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Alkylpolyglycosiden in Körperpflegeprodukten, Parfümerie und Kosmetik 76 (1995), 763
- [14] Hofmann, R.; Nickel, D.; v. Rybinski, W.; Pölike, J.; Thunig, C.: Phasenverhalten und Grenzflächeneigenschaften von Alkylglucosiden, Henkel-Referate 29 (1993), 36 40
- [15] Kutschmann, E.-M.; Findenegg, G.H.; Nickel, D.; v. Rybinski, W.: Grenzflächenspannung von Alkylpolyglycosiden, Colloid Polymer Sci. 273 (1995), 565

- [16] Platz, G.; Pölike, J.; Thunig, C.; Hofmann, R.; Nickel, D.; v. Rybinski, W.: Rheologie und Phasenverhalten von Alkylglycosiden in wässriger Lösung, Langmuir 11 (1995), 4250
- [17] Förster, T.; Guckenbiehl, B.; Hensen, H.; v. Rybinski, W.: Physikochemische Grundlagen von Mikroemulsionen mit Alkylpolyglycosiden, Progr. Colloid Polym. Sci. 101 (1996), 105
- [18] Eissen, M.; Metzger, J.O.; Schmidt, E.; Schneidewind, U.: 10 Jahre nach "Rio" Konzepte zum Beitrag der Chemie zu einer nachhaltigen Entwicklung, Angew. Chem. 114 (2002), 402 425
- [19] Kralisch, D., Kreisel, G., Stieglitz, U., Ruhland, Ch., New Solutions for Industrial Cleaners - Ecological Improvement by LCA, Posterpräsentation, First International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Dresden, 10. – 15. September 2006