

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1995

PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- Anweisungen an die Bewerber 95/B(C)/d/1
- Beschreibung der Anmeldung 95/B(C)/d/2-12
- Patentansprüche 95/B(C)/d/13
- Bescheid 95/B(C)/d/14-16
- Dokument I (Stand der Technik) 95/B(C)/d/17-18
- Dokument II (Stand der Technik) 95/B(C)/d/19
- Dokument III (Stand der Technik) 95/B(C)/d/20-22
- Dokument IV (Stand der Technik) 95/B(C)/d/23
- Brief des Mandanten 95/B(C)/d/24

ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte bei dieser Prüfungsaufgabe davon aus, daß eine europäische Patentanmeldung für alle Vertragsstaaten mit den beigefügten Unterlagen* eingereicht worden ist, und daß das Europäische Patentamt den beigefügten amtlichen Bescheid erlassen hat. Die Prüfungsaufgabe kann einen Brief des Mandanten beinhalten, der Instruktionen über die Art und Weise gibt, in der Ihr Mandant wünscht, die europäische Patentanmeldung weiterzuführen.

Sie sollten die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraussetzen und bei der Beantwortung von diesen Tatsachen ausgehen. Ob und inwieweit Sie diese Tatsachen verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht nun darin, eine vollständige Erwiderung auf den amtlichen Bescheid auszuarbeiten. Die Erwiderung sollte als Schreiben an das EPA abgefaßt sein und gegebenenfalls als Anlage einen geänderten Anspruchssatz enthalten. Die Beschreibung sollte allerdings nicht geändert werden.

Die Ansprüche sollten den größtmöglichen Schutz bieten und gleichzeitig den Vorschriften des Übereinkommens gerecht werden. In Ihrer Erwiderung sollten Sie Ihre Argumente für die Patentierbarkeit des unabhängigen Anspruchs oder der unabhängigen Ansprüche angeben.

Falls Sie erwägen, daß ein Teil der Anmeldung zum Gegenstand einer oder mehrerer Teilanmeldungen gemacht werden sollte, sollten Sie den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs einer solchen Teilanmeldung oder solcher Teilanmeldungen und die Begründung dafür in einer Anmerkung genau angeben. Es ist jedoch nicht nötig, den Wortlaut des unabhängigen Anspruchs für die oder jede Teilanmeldung auszuformulieren.

Zusätzlich zu der von Ihnen gewählten Lösung können Sie – dies ist jedoch nicht obligatorisch – in einer Anmerkung die Gründe für Ihre Wahl der Lösung angeben, z. B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben, oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht verwendet oder bevorzugt haben. Jede derartige Anmerkung sollte jedoch kurz sein.

Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die – nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung – ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

* Diese Unterlagen stellen nicht notwendigerweise die einzige und beste Lösung der in Prüfungsaufgabe A gestellten Aufgabe dar.

Beschreibung der Anmeldung

Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle Blei-Antimon-Legierungen, ihre Herstellung und Verarbeitung sowie ihre Verwendung. Genauer gesagt, ist sie das Ergebnis metallurgischer Untersuchungen hauptsächlich auf dem Gebiet des chemischen Anlagenbaues,

5 insbesondere zur Lösung von Korrosionsproblemen in Anlagen zur Herstellung von Harnstoff. Die Lösung dieser Probleme sollte auch dazu führen, daß der erzeugte Harnstoff nicht durch Korrosionsprodukte verunreinigt ist.

10 Es sind bereits zahlreiche Lösungen zur Verminderung der Korrosion in solchen Anlagen vorgeschlagen worden, aber diese Lösungen waren sehr häufig entweder sehr teuer oder sehr kompliziert und damit nur schwer durchführbar, oder beides.

15 Die chemische Reaktion als solche durch Verändern der Reaktionsparameter zu modifizieren, führte nicht zu einer praktikablen Lösung. Vielmehr zeigte sich, daß die Verminderung der Korrosion auf diesem Wege den unerwünschten Nebeneffekt hatte, daß die Ausbeute auf unwirtschaftliche Werte herabsank. Daher mußte die
20 Lösung auf einem anderen Wege gefunden werden, nämlich durch Auswahl des richtigen und preislich interessanten Werkstoffes für den Reaktor.

Nun ist aus der Frühzeit des chemischen Anlagenbaues bekannt, daß
25 Blei (Pb) gegen viele Materialien sehr korrosionsbeständig ist. Es sei nur an das Bleikammerverfahren zur Schwefelsäureherstellung erinnert aber auch an die Verwendung von Bleirohren in der Trinkwasserversorgung. Blei schied jedoch bei den jetzigen Plänen schon allein wegen seiner zu geringen mechanischen Festigkeit aus. Auf
30 weitere Nachteile von Blei, z.B. seine Giftigkeit, näher einzugehen, erübrigt sich daher. Es ist auch bereits bekannt, daß Blei durch Legierung mit schon geringen Mengen anderer Metalle, z.B. Antimon (Sb), Zinn (Sn) und/oder Arsen (As), deutlich veränderte Eigenschaften erhält.

In Dokument I wurden zur Verbesserung der Festigkeit von Bleirohren und zur Korrosionsverminderung der Einsatz von Bleilegierungen vorgeschlagen. Der Bleigehalt dieser Legierungen liegt bei mindestens 80 Gew.-%, und sie enthalten mindestens ein Legierungsmetall, ausgewählt aus der Gruppe Bi, Sb und Sn in Mengen von jeweils maximal 15 Gew.-%. Einige beispielhaft genannte Legierungen bestehen aus Pb/Bi, Pb/Sb, Pb/Sn und Pb/Sb/Sn. Die Legierungen lassen sich durch Zusammenschmelzen der Metalle erzeugen und werden in Kokillen (Gußformen) gegossen. Die erstarrten Legierungen können in herkömmlicher Weise weiterverarbeitet werden.

Dokument II bezieht sich auf speziell hergestellte Pb-Sb-Legierungen mit Sb-Gehalten von 1 bis 8 Gew.-%, die sich durch verbesserte Säurebeständigkeit auszeichnen sollen und gewisse Druckfestigkeiten im Bereich von 0,15 bis 1,0 MPa aufweisen.

Pb-Sb-Legierungen, die sich durch sehr hohe Korrosionsbeständigkeit gegen aggressive Medien auszeichnen, genügen jedoch noch nicht allen Anforderungen für Konstruktionszwecke im chemischen Anlagenbau. Vielmehr müssen diese Legierungen zudem bestimmten mechanischen Anforderungen, z.B. höheren Drücken, gerecht werden. Es bestand daher die Aufgabe, die mechanischen Eigenschaften bei hoher Korrosionsbeständigkeit zu verbessern.

Es wurde nun ein Weg gefunden, Pb-Sb-Legierungen mit sehr guter chemischer Beständigkeit und sehr guten mechanischen Eigenschaften herzustellen. Diese erfüllen die Anforderungen und versprechen daher eine sehr breit gestreute Verwendbarkeit des Materials im chemischen Anlagenbau. Werden die Reaktorinnenwände, die mit dem Reaktionsgemisch in Berührung kommen, aus diesem Material hergestellt, kann wegen ihrer eigenen besseren Festigkeit die Außenkon-

struktions des Reaktors einfacher, als bisher notwendig, ausgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist eine Bleilegierung, die, bezogen auf
5 das Gesamtgewicht, 1 bis 15 Gew.-% Antimon enthält und nach dem im
weiteren beschriebenen Verfahren erhältlich ist, sowie daraus her-
gestellte gewalzte Formkörper. Weiterhin betrifft die Erfindung
deren Herstellung und deren technischen Einsatz.

10 Die Verarbeitung von Blei und Antimon ist trotz scheinbar einfa-
cher Zusammensetzung selbst im binären System nicht ganz ohne
Schwierigkeit. Pb und Sb lassen sich zwar im geschmolzenen Zustand
in praktisch jedem Verhältnis miteinander mischen, aber beim
Erkalten können im festem Zustand durch Entmischung Inhomogeni-
15 täten entstehen. Die Eigenschaften der Pb-Sb-Legierungen hängen
deshalb in hohem Maße von den Herstellungsbedingungen ab. Dies
gilt auch in der Nähe des Eutektikums, das bekanntlich bei
11,1 Gew.-% Sb liegt. Ein Konstruktionsmaterial für chemische
Produktionsanlagen muß natürlich homogen sein, um eine gute
20 Festigkeit, keine Eigenschaftsunterschiede innerhalb des Materials
und resultierend daraus geringe Korrosion, hohe Sicherheit und
lange Nutzungsdauer (Standzeit) zu erzielen.

Um dies zu erreichen, muß die Legierung nach einem speziellen Ver-
25 fahren hergestellt werden.

Die Legierung wird gemäß dem Verfahren von Anspruch 1 hergestellt.

Im weiteren wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand der binären
30 Legierungen von Pb und Sb weiter erläutert:

Pb und Sb werden dafür in geeigneten Mengen zusammengeschmolzen. Genauer gesagt, wird das Blei üblicherweise in der entsprechenden Menge in einem Induktionsofen in inertem Tiegel erschmolzen und mit einer Schutzschmelze gegen Oxidation aus einem niedrig schmelzenden Salz überdeckt. Die erforderliche Menge Sb wird durch diese Schutzschmelze bei Temperaturen von üblicherweise über 400°C bei kräftiger Durchmischung zugesetzt. Ein Gehalt von 15 Gew.-% Sb sollte keinesfalls überschritten werden. Die Härte des Materials wird in diesem Bereich mit höheren Sb-Gehalten größer, jedoch steigt auch die Sprödigkeit. Oberhalb dieser Grenze von 15 % verstärkt sich zudem die Tendenz zu den genannten Inhomogenitäten, und diese machen die Produkte für den hier in Betracht gezogenen Zweck unbrauchbar. Mit einem Sb-Gehalt von unter 1 Gew.-% werden die gewünschten Eigenschaften nicht erreicht.

15

Zum Gießen wird die Schutzschmelze abgeschöpft, und die schmelzflüssige Legierung kann bei 400°C z.B. in stählerne Kokillen gegossen werden. Bis hierher unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht von dem bisher für die Herstellung solcher oder ähnlicher Bleilegierungen üblichen Vorgehen.

20

Üblicherweise verwendet man vorgeheizte Kokillen und läßt die Legierungen darin dann auf Umgebungstemperatur abkühlen. Die Legierungen erstarren dabei bereits oberhalb von etwa 250°C. Dann verarbeitet man sie in gewünschter Weise, z.B. durch Walzen oder Umschmelzen, weiter. Wie schon dargelegt, würde eine solche Weiterverarbeitung kein Material ergeben, das vorliegenden Anforderungen entspricht.

25

Daher wird die noch flüssige Legierung in den Kokillen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anders weiterverarbeitet. Sie wird sofort nach dem Gießen mit einem Kühlmittel auf eine Temperatur von unter 200°C abgeschreckt, so daß keine Inhomogenitäten eintreten können.

30

Zum Erlangen der im Anlagenbau erwünschten Festigkeitswerte werden die so erhaltenen Formlinge (Barren) vor der Weiterverarbeitung auf 135 bis 175°C gebracht, sofern sie schon weiter abgekühlt waren. Anschließend werden sie in diesem Temperaturbereich gewalzt, wobei üblicherweise ein Gleitmittel (meist Kerosin) eingesetzt wird. Die Dicke der Formlinge wird bei jedem Durchgang um jeweils 10 bis 20 % vermindert. Schließlich werden die so gewalzten Barren oder Platten noch einem Fertigwalzen unterworfen, das in einer weiteren Reduktion der Dicke um mindestens 10 % besteht, bei 1 bis 5 % pro Durchgang. Die Walztemperatur beim Fertigwalzen beträgt von Raumtemperatur (20°C) bis 125°C, abhängig von der genauen Zusammensetzung und den genauen Anforderungen an die Legierung.

15 Versuche haben ergeben, daß die Legierungen für den Anlagenbau, insbesondere für Harnstoffanlagen, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% Sb enthalten sollten. Oberhalb dieser Grenze steigt die Zahl der Risse, die sich (durch die erwähnte erhöhte Sprödigkeit) beim Fertigwalzen ergeben können, stark an und schwächt das Material. Es ist des weiteren zu beobachten, daß die Legierung mechanisch um so fester ist, je näher die Temperatur beim Fertigwalzen an der oberen Grenze des angegebenen Bereiches liegt. Auch die Reduzierung der Dicke je Durchgang beim Fertigwalzen zeigt einen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. Es hat sich auch her-

20 ausgestellt, daß die erfindungsgemäß abgeschreckten Legierungen, die nicht dem speziellen Walzverfahren unterworfen wurden, vergleichsweise "weicher" waren, d.h. geringere Festigkeit besaßen, obgleich ihre chemische Widerstandsfähigkeit denen fertiggewalzter Produkte entsprach.

Damit eröffnet sich nun die vorteilhafte Möglichkeit, einen Reaktor mit Innenwänden, die mit dem Reaktionsgemisch in Berührung kommen, aus Platten der gehärteten Legierung zu bauen und die Verbindungen zwischen den Platten in ungehärteter Legierung gleicher
5 Zusammensetzung auszuführen. Der Hauptvorteil einer solchen Konstruktion ist die Vermeidung von Kontaktkorrosion. Ein weiterer Vorteil ist der einfachere Aufbau im Hinblick auf Dehnung und Kontraktion unter dem Einfluß wechselnder Temperatur: Das weichere Material in den Fugen zwischen den Platten ist duktiler und kann
10 mögliche Leckagen verhindern. Beim Ausgießen der Fuge muß, gegebenenfalls durch zusätzliche Kühlung, für eine schnelle Abführung der Wärme gesorgt werden, um Inhomogenitäten innerhalb der Fugenfüllung zu verhindern, wie dies bereits beim Blockguß erwähnt worden ist.

15 Auch die Wechselbeziehungen zwischen Legierung und Harnstoff, insbesondere die Aufnahme der Legierungsbestandteile durch Harnstoff, wurden untersucht. Harnstoff kann in Biuret umgewandelt werden, das als Additiv für Tierfutter verwendet werden kann. Dafür ist es
20 wünschenswert, wenn sich zusätzliche Reinigungsschritte des organischen Produktes erübrigen. Es ließen sich im Harnstoff, der in einer Anlage mit Reaktorwänden aus der erfindungsgemäßen Legierung hergestellt wurde, keinerlei Spuren der Legierungselemente finden, selbst nach längerer Verweildauer im Reaktor bei Reaktionsbedin-
25 gungen, die weit über der üblichen Kontaktdauer lag.

Ein Punkt, der bisher noch nicht erörtert worden ist, ist die Reinheit der Metalle, die in der Legierung eingesetzt werden. Generell wird von Standardqualität der Metalle ausgegangen, die
30 Metalle sollten jedoch vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 0,05 Gew.-% Verunreinigungen enthalten. Ansonsten können sich die Eigenschaften unvorhersehbar und vielfach für die vorgesehenen

Zwecke ungünstig ändern. Abgesehen von solchen Verunreinigungen, besitzen die erfindungsgemäßen Legierungen die angegebenen Zusammensetzungen, die sich auf 100 % ergänzen müssen.

5 Während bei den chemischen Reaktoren binäre Legierungen die gewollten Ergebnisse bringen, kann die Anwesenheit eines dritten Legierungsmetalls für die Verwendung solcher ternärer Legierungen als korrosionsresistentes Gleitlagermetall, z.B. als Achslagermetall für moderate Lasten und Geschwindigkeiten, erwünscht sein. So
10 waren Zusammensetzungen aus 84 bis 89 Gew.-% Pb, 6 bis 12 Gew.-% Sb und 2 bis 8 Gew.-% Sn für diesen Zweck geeignet. Die Legierungsmetalle wurden in gleicher Weise, wie weiter oben beschrieben, zusammengeschmolzen. Die Formkörper aus diesen Legierungen wurden gegossen und gehärtet, indem man sie unmittelbar nach dem
15 Gießen durch Abschrecken, das weiter oben schon beschrieben ist, zum Erstarren brachte und durch das Kühlmittel direkt weiter abkühlte.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Die Prozentangaben in Zusammensetzungen beziehen sich stets
20 auf das Gesamtgewicht der Legierung.

Die Legierungen, die in den folgenden Beispielen verwendet wurden, wurden stets in der gleichen Weise durch das oben beschriebene
25 Zusammenschmelzen hergestellt, und die Formkörper daraus wurden durch Gießen in Kokillen und Abschrecken auf unter 200°C hergestellt.

30 Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde neben dem Einfluß der Zusammensetzung auch der Einfluß der Temperatur und der Reduzierung der Dicke je Durchgang beim Fertigwalzen auf die Eigenschaften von Legierungen
35 gemäß der Erfindung untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Einfluß des Sb-Gehaltes und der Temperatur des Fertigwalzens bei 1 % Reduzierung der Dicke in jedem von 12 Durchgängen

	Temperatur (°C)	Sb (Gew.-%)	Zugfestigkeit (MPa)
5	20	1,0	20,3
	20	2,0	22,4
	20	5,0	25,2
10	20	10,0	25,2
	125	1,0	23,1
	125	2,0	28,0
	125	5,0	34,6
	125	10,0	34,7
15	130	2,0	19,5
	160	2,0	18,7
	160	5,0	18,5
	200	2,0	17,8
	225	10,0	13,7

20

Die Ergebnisse zeigen, daß die Zugfestigkeit mit dem Sb-Gehalt steigt, aber sobald der Sb-Gehalt 5% erreicht, zeigt weiteres Sb kaum mehr eine Wirkung, zudem treten einzelne feine Risse auf. Bei gleichem Sb-Gehalt ergibt eine höhere Temperatur beim Fertigwalzen eine höhere Festigkeit, aber oberhalb von 125°C dreht sich der Effekt um, wobei die Zugfestigkeit unter den für den Anlagenbau akzeptablen Wert von mindestens 20 MPa abfällt.

Tabelle 2

Einfluß der Reduzierung der Dicke pro Walzdurchgang beim Fertigwalzen bei einem Sb-Gehalt von 5 Gew.-%

5	Temperatur (°C)	Reduzierung der Dicke (%)	Zugfestigkeit (MPa)	Oberfläche
	125	1	34,6	(a)
	125	3	34,4	(a)
	125	5	33,8	(b)
10	(a) völlig glatt		(b) stellenweise Haarrisse	

Beispiel 2

15 Dieses Beispiel dient der Untersuchung des Einflusses der Legierungen auf die Reinheit von Harnstoff, der in Reaktoren aus verschiedenen Legierungen hergestellt wurde.

20 Harnstoff wurde nach dem allgemein üblichen, altbekannten kontinuierlichen Verfahren aus NH_3 und CO_2 über die Zwischenstufe Ammoniumcarbamat hergestellt. Dabei tritt im Reaktor ein Druck von etwa 10 bis 30 MPa bei 160 bis 200°C auf.

25 In einem Versuchsreaktor I wurden drei Versuchsplatten als Ersatz vorhandener Platten verwendet. Alle Platten hatten die gleiche Größe. Platte 1 entsprach den üblichen Platten in Anlagen gemäß dem Stand der Technik und bestand aus reinem Nickel (Ni), Platte 2 bestand aus einer Blei-Bismut-(Pb-Bi)-Legierung mit 2,5 % Bi, und Platte 3 bestand aus einer Pb-Sb-Legierung mit 2,5% Sb, die gemäß 30 unserer Erfindung abgeschreckt, bei 175°C zweimal gewalzt (bei jeweils 15 % Reduzierung der Dicke) und bei 110°C und 2 % Reduzie-

5 rung der Dicke pro Durchgang sechs Mal fertiggewalzt worden ist. Nach 2 Monaten kontinuierlichem Betrieb wurde der Reaktor abgeschaltet, und die Versuchsplatten wurden entfernt. Die Platten wurden visuell überprüft, und die Korrosionstiefe wurde gemessen (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3

	1	gesamte Oberfläche angegriffen, durchschnittliche Tiefe 3 mm
10	2	teilweise angegriffen (etwa 25% der Oberfläche), durchschnittliche Tiefe 1,5 mm
	3	ein paar kleine Flecken (ungefähr 1 mm im Durchmesser), 0,1 mm tief.
15		Der positive Effekt der Pb-Sb-Legierung wird deutlich demonstriert. Allerdings waren die geringfügigen Korrosionsspuren an der Platte 3 nicht gleichmäßig verteilt, sondern konzentrierten sich auf die Bereiche der Platte, die mit den Platten aus anderen Materialien Kontakt hatten. Etwas Ni, sowie Spuren von Pb und
20		von Bi wurden im Harnstoff gefunden.

Bei einem gleichartigen Versuchsreaktor II, bei dem alle Platten der oben genannten Platte 3 entsprachen, wurden zusätzlich die Fugen zwischen den Platten mit Legierung der gleichen Zusammensetzung wie die Platten ausgegossen. Die Platten führen dabei soviel Wärme ab, daß durch dieses schnelle Abkühlen die Bildung von Inhomogenitäten im Werkstoff innerhalb der Fugen verhindert wird. In dem in diesem Reaktor erzeugten Harnstoff ließen sich weder Blei noch Antimon nachweisen. Die Platten zeigten noch geringere

25

30 Korrosion als im vorstehend beschriebenen Reaktor I.

Beispiel 3

Zur Überprüfung der Korrosionsbeständigkeit wurden Teststreifen aus Platten der in Tabelle 4 angegebenen Zusammensetzungen in rauchender Schwefelsäure bei 45°C sechs Wochen lang eingetaucht. Danach wurden die Streifen herausgenommen, sorgfältig abgespült und getrocknet. Anhand des Gewichtsverlustes wurde die Korrosionsbeständigkeit beurteilt. Als Vergleichsmaterial wurde eine Pb-Bi-Legierung mit 3 % Bi (dem normalen Material im Bleikammerverfahren) verwendet.

Tabelle 4

Jede Pb-Sb-Platte war unter dreimaligem Walzen mit jeweils 10 % Reduzierung der Dicke bei 150°C und Fertigwalzen bei 125°C und mit 12 Durchgängen zu je 1 % Reduzierung der Dicke hergestellt worden.

	Pb-Bi	10,0% Verlust
	Pb - 0,1% Sb	8,0%
20	0,5%	6,0%
	1,0%	0,2%
	1,5%	0,09%
	2,5%	0,06%
	3,0%	0,08%
25	5,0%	0,1%
	6,0%	4,0%

Obwohl die Legierung mit 6 % Sb noch sehr korrosionsbeständig ist, ist das Material mechanisch gesehen schon etwas weniger geeignet für anspruchsvolle Verwendungen: die Korrosion schreitet an Rissen im Material entlang fort. In Legierungen mit niedrigerem Sb-Gehalt wurden solche Risse nicht beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Bleilegierung, die 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung, Antimon enthält, durch Abschrecken einer schmelzflüssigen homogenen Mischung der Legierungsmetalle unmittelbar nach dem Gießen auf eine Temperatur von unter 200°C.
2. Verfahren zur Herstellung von gewalzten Formkörpern aus der gemäß Anspruch 1 hergestellten Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung nach dem Abschrecken bei 135 bis 175°C gewalzt wird, wobei die Dicke bei jedem Durchgang um jeweils 10 bis 20 % vermindert wird, und schließlich bei 20 bis 125°C fertiggewalzt wird, wobei die Dicke insgesamt um mindestens 10 % und pro Durchgang um je 1 bis 5 % reduziert wird.
3. Pb-Sb-Legierung erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 1.
4. Gewalzter Formkörper aus Pb-Sb-Legierung erhöhter Zugfestigkeit von mindestens 20 MPa, erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 2.
5. Gewalzter Formkörper nach Anspruch 4, der abgesehen von Verunreinigung nur aus Pb und Sb besteht.
6. Gewalzter Formkörper nach Anspruch 5, enthaltend höchstens 5 Gew.-% Sb.
7. Verwendung von gewalzten Formkörpern gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 zur Herstellung von Reaktorwänden für chemische Produktionsanlagen.
8. Verwendung der gewalzten Formkörper gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 als gegen korrosive Medien beständigen Werkstoff.
9. Verwendung einer Legierung gemäß Anspruch 3, die abgesehen von Verunreinigungen aus 84 bis 89 Gew.-% Pb, 6 bis 12 Gew.-% Sb und 2 bis 8 Gew.-% Sn besteht, als Gleitlagermetall.

Bescheid

1. Bleilegierungen, die Antimon und/oder Zinn in den in der beanspruchten Legierung entsprechenden Konzentrationen enthalten, sind bereits aus den in der Anmeldung genannten Dokumenten I und II bekannt. Auch die Herstellung solcher Legierungen ist beispielsweise in den Dokumenten I, II und III beschrieben. Zudem werden in den Dokumenten die vorteilhaften Eigenschaften solcher Legierungen genannt, nämlich Härte, Zugfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit (z.B. gegen Säuren).
2. Dokument III verweist bereits auf die Notwendigkeit der Reinheit der Legierungen. Ferner spricht es auch die Problematik der Entmischung solcher Legierungen an und schlägt zur Umgehung dieser Schwierigkeiten vor, das Material direkt nach dem Guß bis unter 200°C abzuschrecken. Zudem wird die Nachbearbeitung durch Walzen und Fertigwalzen in den beanspruchten Temperaturbereichen und mit den in den Ansprüchen genannten Merkmalen bereits eingehend beschrieben.
3. Im Hinblick auf diese Tatsachen fehlt es dem Verfahren der Ansprüche 1 und 2 an Neuheit (Art. 54 (1) und (2) EPÜ).
4. Dokument III spricht auch bereits die Tatsache an, daß sowohl Härte wie auch Sprödigkeit mit dem Antimon-Gehalt der Legierung steigen. Dies wird dort im Zusammenhang mit Sb-Konzentrationen von 1 bis 5 Gew.-% erörtert, dem Bereich der gemäß vorliegendem Anspruch 6 bevorzugt ist. Da die Legierungszusammensetzungen und auch die Verfahrensschritte zur Verbesserung der Härte und Zugfestigkeit gleich sind, kann die Neuheit der Legierungen bzw. der gewalzten Formkörper gemäß den Ansprüchen 3 bis 6 ebenfalls nicht anerkannt werden.

5. Dokument IV beschreibt die Herstellung von Harnstoff und empfiehlt ausdrücklich den Einsatz von Reaktoren aus gewalzten Platten aus Pb-Sb-Legierung. Dokument III empfiehlt die Verbesserung der Eigenschaften solcher Legierungen. Aus diesem Grund mangelt es dem Anspruch 7 offenbar an erfinderischer Tätigkeit.
6. Anspruch 8 ist ebenfalls mangels erfinderischer Tätigkeit nicht gewährbar, da der Begriff "korrosive Medien" nach diesseitiger Ansicht alles umfaßt, was Korrosion auslöst, und da die Dokumente I und III Legierungen gemäß der beanspruchten Zusammensetzung offenbaren, die erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Dokument II verweist für derartige Legierungen bereits auf die Säurebeständigkeit.
7. Sie werden vorsorglich darauf hingewiesen, daß wegen der oben dargelegten Nichtgewährbarkeit der Ansprüche 1 bis 6 bei deren Wegfall die Ansprüche 7 bis 9 nicht mehr als einheitlich im Sinne des Art. 82 EPÜ betrachtet werden können.
8. Sie werden aufgefordert, Ansprüche vorzulegen, die den vorstehenden Einwänden Rechnung tragen und den Erfordernissen des EPÜ, insbesondere hinsichtlich Neuheit, erfinderischer Tätigkeit, Klarheit, ursprünglicher Offenbarung und Einheitlichkeit (Art. 54 (1) und (2), 56, 84, 123 (2) und 82 EPÜ) entsprechen.

Sie sollten außerdem in Ihrer Erwiderung den Unterschied der neuen Ansprüche zum Stand der Technik und dessen Bedeutung angeben, sowie die Erfindung in einer solchen Weise darstellen, daß sowohl die dem Stand der Technik gegenüber zu lösen-

de technische Aufgabe und die gefundene Lösung (vgl. Regel 27 (1) (c) EPÜ), wie auch Ihre Position zur Frage der erfinderischen Tätigkeit verständlich werden.

Den Richtlinien (C-III, 4.4) gemäß sind in einem unabhängigen Patentanspruch alle wesentlichen Merkmale, die zur Definition der Erfindung notwendig sind, deutlich aufzuführen, d.h., in jedem unabhängigen Anspruch müssen alle Merkmale angegeben werden, die zur Lösung der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe notwendig sind.

9. Sie werden darauf hingewiesen, daß die Anmeldung nicht in der Weise abgeändert werden darf, daß ihr Gegenstand über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht (Art. 123 (2) EPÜ). Daher sollte auch im Hinblick auf die Richtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.4 angegeben werden, wo neue Merkmale neu formulierter Ansprüche unmittelbar und eindeutig ihre Basis in den ursprünglichen Unterlagen der Anmeldung finden.

DOKUMENT I (Stand der Technik)

(Das Dokument ist identisch mit Dokument I von Aufgabe A)

Seit langer Zeit werden Wasserleitungen aus Blei hergestellt. Solche Leitungen lassen sich sehr einfach und zuverlässig herstellen. Sie lassen sich außerdem gut verlegen, da sie sich gut und leicht entsprechend den Anforderungen der Baustelle biegen lassen, und sie können gut gelötet werden, was auch später im
5 Reparaturfalle von Vorteil ist. Außerdem werden Bleirohre in Wasserleitungen auch deshalb verwendet, weil sich auf den Oberflächen ein schwerlöslicher Überzug bildet, der das Rohr vor Korrosion schützt.

10

Die bekannten Leitungen weisen jedoch einige gravierende Nachteile auf. Blei ist sehr weich, daher läßt die mechanische Festigkeit der Rohre auf längere Sicht zu wünschen übrig. Besonders gravierend ist dieser Nachteil an Gewinden, die mechanisch belastet
15 werden. Der Überzug wird an mechanisch belasteten Stellen der Bleirohre immer wieder verletzt. Trinkwasser enthält oftmals Fremdionen, die den Überzug der Bleirohre angreifen.

Daher ist auf lange Sicht der Einsatz von reinen Bleirohren im
20 Wasserleitungsbau nicht mehr tolerierbar.

Wir haben nun gefunden, daß verschiedene Bleilegierungen demgegenüber stark verbesserte Eigenschaften aufweisen und sich nicht nur für den Wasserleitungsbau eignen, sondern auf Grund ihrer verbesserten Härte, Zugfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit auch für
25 weitere Verwendungen geeignet sind. Als Beispiele seien nur die Verwendung als Letternmetall, als Lagermetall, als Dachbelag oder

als Reparaturmaterial zum Ausbessern anderer metallischer Materialien genannt. Die erfindungsgemäßen Legierungen lassen sich sehr gut löten oder selbst als Lötmaterial verwenden.

5 Gegenstand der Erfindung sind Bleilegierungen, deren Bleigehalt bei mindestens 80 Gew.-% liegt, mit mindestens einem Legierungsmetall, ausgewählt aus der Gruppe Bismut (Wismut), Antimon und Zinn in Mengen von jeweils 1 bis 15 Gew.-% . Weitere Elemente wie z.B. das giftige Arsen sollten unter 0,3 Gew.-% gehalten werden.

10

Als gute Beispiele für unsere Legierungen seien genannt (Gewichtsverhältnisse): Pb 95/Bi 5; Pb 89/Sb 11; Pb 97,5/Sb 2,5; Pb 97,5/Bi 2,5; Pb 97,5/Sn 2,5; Pb 89/Sb 7/Sn 4; Pb 86/Sb 9/Sn 5.

15 Die Legierungen lassen sich einfach durch Zusammenschmelzen der Metalle, durch Auflösen der Zusatzmetalle in geschmolzenem Blei oder durch Zusammengeben der Metallschmelzen im Bereich von etwa 400°C gewinnen. Oftmals hat es sich gegen Oxydation als vorteilhaft erwiesen, die Oberfläche der geschmolzenen Metalle mit einer
20 Schutzschmelze aus niedrigschmelzenden Salzen zu überdecken, die sich vor dem Erstarren leicht entfernen läßt. Die geschmolzenen Legierungen werden in Kokillen gegossen und erstarren gelassen. Danach können sie in herkömmlicher Weise zu Rohren oder Platten weiterverarbeitet werden.

DOKUMENT II (Stand der Technik)

(Das Dokument ist identisch mit Dokument II von Aufgabe A)

Der Einsatz von Säuren erfordert Materialien, die diesen Produkten widerstehen. Versuche haben ergeben, daß Blei-Antimon-Legierungen geeigneter Zusammensetzung, die in besonderer Weise hergestellt wurden, befriedigende Ergebnisse ergeben. Diese neue Legierung
5 kann die übliche mit Blei oder Email überzogene Auskleidung ersetzen. Die Herstellung ist recht einfach: in einem hermetisch geschlossenen Herd wird Blei geschmolzen; in einem anderen Behältnis, das nahe dem ersten steht, wird Antimon geschmolzen. Wenn letzteres eine dunkelrote Farbe erreicht hat wird es in das
10 Blei gegossen und stark gerührt, und man läßt die Legierung danach abkühlen.

Die Tabelle gibt den Druck an, dem die Legierung widerstehen kann, wenn eine bestimmte Wandstärke eingesetzt wird (% = Gew.-%).

15

	Druck in MPa	% Sb	Dicke in cm
	0,15	1,0	3,0
	0,2	2,0	3,0
	0,2	3,0	2,0
20	0,3	4,0	2,0
	0,5	5,0	2,5
	0,6	6,0	3,0
	0,8	7,0	3,5
	1,0	8,0	4,0

DOKUMENT III (Stand der Technik)

BLEI-ANTIMON-LEGIERUNGEN

1. Herstellung von Blei-Antimon Legierungen

Die korrosionsfesten Legierungen werden hergestellt, indem man Antimon unterhalb seines Schmelzpunktes in flüssiges Blei einrührt oder umgekehrt Blei geschmolzenem Antimon zugibt. Andererseits können die Legierungsbestandteile auch getrennt aufgeschmolzen und diese Schmelzen anschließend miteinander gemischt werden.

Das Zustandsdiagramm Pb-Sb ist kürzlich auf Grund einer kritischen Sichtung von Veröffentlichungen überarbeitet worden. Die Erstarrungstemperatur des Eutektikums ist danach mit $252 \pm 0,5^\circ\text{C}$ anzunehmen, seine Zusammensetzung mit 11,1 Gew.-% Sb.

Da Blei maximal 3,45 Gew.-% Sb in fester Lösung aufzunehmen vermag, sollten Legierungen mit niedrigerem Sb-Gehalt kein Eutektikum enthalten. In Wirklichkeit ist aber bereits bei deutlich niedrigeren Sb-Gehalten bei der normalen Abkühlung die Abscheidung getrennter Kristalle des Bleis, des Antimons und von Eutektikum zu beobachten. Schon Legierungen mit nur 0,1 Gew.-% Sb zeigen diese Neigung noch sehr ausgeprägt, besitzen also eine heterogene Struktur.

...

Bei normalem oder verzögertem Abkühlen der Legierungen tritt Entmischung der beiden Legierungskomponenten Antimon und Blei ein. Hierdurch fallen sowohl die Härte wie auch die Zugfestigkeit stark ab. Einer solchen Entmischung kann entgegen- gewirkt werden, wenn man die Legierung beispielsweise in eine kalte Form gießt und, noch besser, das gegossene Material

unmittelbar nach dem Guß abschreckt. Wesentlich ist dabei, daß das Material schnell erstarrt, so daß sich die angesprochenen Inhomogenitäten nicht bilden können. Verläßlich werden sie durch Abschrecken bis unterhalb von ca. 200°C verhindert.

5

...

2. Mechanische Eigenschaften und Bearbeitung von Werkstoffen

10

Die Festigkeitseigenschaften von Blei-Antimon-Legierungen, insbesondere im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% Sb, hängen in hohem Maße von der Vorgeschichte des Werkstoffs und seiner Homogenität ab. Die Art der Vorbehandlung kann im angegebenen Konzentrationsbereich Unterschiede in den Festigkeitswerten von über 100 % ergeben. Ähnlich wie die Zugfestigkeit hängt auch die Härte von der Vorbehandlung ab. Von großem Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften sind auch bereits kleine Beimengungen anderer Legierungsbestandteile und Verunreinigungen. Schon Mengen ab 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung, solcher anderer Bestandteile und Verunreinigungen können diese Eigenschaften, z.B. die Zugfestigkeit, verändern oder gar beeinträchtigen.

15

20

25

Wie sich aus dem oben gesagten ergibt, tritt eine erhebliche Steigerung der Härte und Festigkeit von Pb-Sb-Legierungen ein, wenn sie nach dem Guß abgeschreckt werden.

30

Eine weitere Verbesserung dieser Eigenschaften (Zugfestigkeiten von über 30 MPa) bei einer gegebenen Zusammensetzung der Legierung läßt sich durch mechanische Nachbehandlung der Gußkörper erzielen. Als geeignete Nachbehandlung ist insbesondere Walzen bei erhöhter Temperatur, jedoch deutlich unterhalb der Erweichungstemperatur, also im Bereich bis höchstens

170 oder 180°C zu nennen. Dabei wird üblicherweise mit Reduzierung der Dicken von etwa 15 bis 20 % je Walzdurchgang gearbeitet.

- 5 Weitere Verbesserungen dieser Eigenschaften lassen sich durch zusätzliches Kalt- oder durch zusätzliches Fertigwalzen, d.h. bei Temperaturen bei oder knapp unterhalb von 125°C erreichen. Hierbei wird die Walzgutdicke nochmals um meist
- 10 10 bis 20 % reduziert. Dies muß allerdings in kleineren Schritten durchgeführt werden, um glatte Oberflächen zu erzielen. Im allgemeinen wird die Dicke um etwa 1 - 5% je Durchgang reduziert. Anzumerken ist auch, daß die mechanische Nachbehandlung um so schwieriger wird, je höher der
- 15 Sb-Gehalt ist, da damit die Härte wie auch die Sprödigkeit zunehmen. Für viele Anwendungen ergibt sich dadurch eine natürliche Grenze knapp oberhalb des Eutektikums. Damit lassen sich Zugfestigkeiten bis 35 MPa erreichen und auch hohe Drücke beherrschen.
- 20 ...

DOKUMENT IV (Stand der Technik)

Harnstoff ist eine der Grundverbindungen für eine Reihe von chemischen Reaktionen. Es sei nur an die Polymerchemie und ihre Duroplasten erinnert oder an die thermische Polymerisierung des Harnstoffs unter Ammoniak-Abspaltung zu Biuret, Triuret usw. Voraussetzung ist vielfach, daß der Harnstoff möglichst keine Verunreinigungen enthält. Daher ist verschiedentlich schon der Einsatz korrosionsbeständiger Reaktormaterialien empfohlen worden. Zu nennen sind im Zusammenhang mit solchen Literaturzitaten Blei und dessen Legierungen mit Zinn oder Antimon, Glas oder Nickel und seine Kupfer-Legierungen. Metallen wird generell wegen ihrer besseren mechanischen Zug- und Verschleißfestigkeit im allgemeinen der Vorzug gegeben.

Flüssiges Ammoniak und gasförmiges Kohlendioxid lassen sich unter Druck bei erhöhter Temperatur zu Ammoniumcarbamat umsetzen. Diese Verbindung läßt sich thermisch zu Harnstoff und Wasser zersetzen. Um hohe Konversion zu Harnstoff zu erreichen, wird üblicherweise Ammoniak im deutlichen Überschuß eingesetzt, da das Gleichgewicht der Gesamtreaktion dadurch nach rechts verschoben werden kann:



Eine Lösung von Ammoniumcarbamat, flüssiges Ammoniak und Kohlendioxid wurden in einem Reaktor umgesetzt. Der Reaktor bestand aus gewalzten Platten einer homogenen Blei-Antimon-Legierung, seine Fugen zwischen den Platten waren mit reinem Blei ausgefüllt. Die Reaktanten wurden kontinuierlich in einem Molverhältnis des Ammoniaks zum Kohlendioxid von 2,5 - 3 bei einem Druck von 250 bis 300 bar (25 - 30 MPa) eingespeist und dort bei 190 - 200°C umgesetzt. Durch den hohen Ammoniakgehalt wurde ein Umsatz, bezogen auf CO₂, von über 70% erreicht. Durch Entspannen des Reaktionsgemisches nach Verlassen des Reaktors auf 60 - 80 bar in einen Hochdruckabscheider verdampft der größte Teil des Ammoniak-Überschusses sowie das Wasser. Durch weiteres Entspannen und Erhitzen wird das restliche Carbamat wieder in die Ausgangsstoffe zersetzt und vom Harnstoff getrennt. Das wieder gewonnene Ammoniak und Kohlendioxid werden zurückgeführt.

Brief des Mandanten

Sehr geehrte Damen und Herren,

im Hinblick auf die uns übermittelte Stellungnahme des Patentamtes zu unserer Patentanmeldung möchten wir Ihnen mitteilen, daß wir nicht an der Weiterverfolgung der Anmeldung in Richtung auf die Verwendung der ternären Pb-Sb-Sn-Legierung als Lagermetall interessiert sind, da sich bei weiteren Untersuchungen einige Nachteile hinsichtlich Verschleiß herausgestellt haben, die das Material für das vorgesehene Einsatzgebiet nun nicht mehr als geeignet erscheinen lassen.

Nachdem nun die Neuerstellung der von unserem Kunden bei uns bestellten Produktionsanlage in ihre Realisierungsphase eintritt, bitten wir Sie, alles zu versuchen, daß wir zumindest für unsere Anlage, insbesondere den in der Anmeldung beschriebenen Reaktor, einen möglichst breiten Schutz erhalten.

Im übrigen verlassen wir uns auf Ihr Fachwissen, inwieweit ein darüber hinaus gehender Schutz erreicht werden kann, und bitten Sie, die dafür eventuell notwendigen Schritte zu unternehmen.

Mit freundlichen Grüßen

Reinvent GmbH & Co KG
Baugesellschaft für
Produktionsanlagen