
Prüfungsarbeit eines Bewerbers

Zusammensetzungen zur Entfernung von Kesselsteinablagerungen

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Entfernung von Kesselsteinablagerungen aus Haushaltsgeräten und gewerblich genutzten Geräten und Vorrichtung, sowie deren Verwendung und Verfahren, die diese Zusammensetzungen einsetzen.

Durch Wasser entstandene Kesselsteinablagerungen, die hauptsächlich aus Magnesium- und Calciumcarbonaten bestehen, sind nicht nur hässlich, sondern können auch dazu führen, dass Haushaltsgeräte und Vorrichtungen wie zum Beispiel elektrische Wasserkocher und Duschköpfe in ihrer Funktion eingeschränkt werden.

Zusammensetzungen, die auf Protonensäuren wie Zitronensäure, Salzsäure oder Schwefelsäure basieren, sind als Entkalkungsmittel bekannt, d. h. als Mittel zur Lösung und Entfernung von Kesselstein. Starke Säuren wie Salzsäure ($pK_a = 7$) und Schwefelsäure ($pK_a = 3$) haben den Nachteil, dass sie sehr korrosiv sind. (Der pK_a -Wert gibt Aufschluss über die Säurestärke; je kleiner der pK_a -Wert, desto stärker die Säure. Wie üblich beziehen sich die pK_a -Werte bei Säuren mit mehr als einem aciden Wasserstoffatom auf die Abspaltung des ersten Protons, z. B. bei Schwefelsäure (H_2SO_4) auf die Reaktion $H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$).

Dokument 1 offenbart Zitronensäure und Weinsäure als Entkalkungsmittel. Der Zusatz wasserlöslicher Metallsalze wird nicht offenbart.

Andererseits zeigen relativ schwache Säuren wie Zitronensäure eine sehr langsame und unbefriedigende Auflösung von Kesselstein ($CaCO_3/MgCO_3$) unter Bildung von trüben Lösungen und von Sekundärniederschlägen von Calciumsalzen. Außerdem wird die Säurekapazität von schwachen Säuren nur teilweise ausgenutzt, wodurch höhere Konzentrationen und größere Einsatzmengen erforderlich sind.

Dokument 2, veröffentlicht am 24.09.1974, offenbart wässrige Lösungen, die Fe^{3+} -Salze und eine Protonensäure mit einem pKa-Wert von 3 oder mehr enthalten.

Dokument 3 bezieht sich auf ein weit entferntes Fachgebiet, so dass die Offenbarung zufälligen Charakter hat.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Auflösung von Kesselstein bereitzustellen, das eine hohe Auflösungsgeschwindigkeit von Kesselstein bietet, eine geringe Korrosionswirkung zeigt, klare Lösungen unter Vermeidung von Sekundärniederschlägen erzeugt und eine Lösung verwendet, die einfach in der Handhabung sowie ungefährlich in der Anwendung ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 13, der Verwendung dieser Zusammensetzungen zur Kesselsteinentfernung gemäß der Ansprüche 14 und 15, sowie der Verfahren gemäß der Ansprüche 16 bis 18, die die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einsetzen.

Die Gegenstände aller Ansprüche sind neu gegenüber D1, da in D1 die Komponente des wasserlöslichen Metallsalzes nicht offenbart ist.

Der Gegenstand des Anspruches 1 ist neu gegenüber D2, da die in D2 offenbarten Fe^{3+} -Salze als wasserlösliches Metallsalz ausgenommen wurden. Diese Beschränkung ist in den unabhängigen Ansprüchen 4, 14 und 16 nicht notwendig.

Anspruch 4 bezieht seine Neuheit aus dem Säure-Base-Indikator, Anspruch 14 aus der neuen Verwendung und Anspruch 16 aus dem Verfahren, das erstmals diese Zusammensetzungen zur Entfernung von Kesselsteinablagerungen einsetzt.

Als nächstliegender Stand der Technik ist D1 anzusehen, da D2 auf einem weit entfernten Fachgebiet liegt. Ausgehend von D1 besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Kesselstein schneller aufzulösen und klare Lösungen unter Vermeidung von Sekundärniederschlägen zu erzeugen. Dabei sollen die behandelten Flächen nicht korrodiert werden.

Im folgenden wird die Erfindung detailliert beschreiben:

Die erfindungsgemäßen Lösungen enthalten eine mittelstarke bis schwache Protonensäure (d. h. eine Protonensäure mit einer Säurestärke pKa von 3 oder mehr).

Bei den Protonensäuren, die in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden, handelt es sich bevorzugt um Di- oder Tricarbonsäuren. Beispiele solcher Säuren sind Dicarbonsäuren wie Weinsäure und Tricarbonsäuren wie Zitronensäure, wobei Zitronensäure besonders bevorzugt wird.

Sowohl Zitronensäure als auch Weinsäure sind kristallin und nicht toxisch. Beide kommen in der Natur in Früchten vor (Zitronensäure in Zitrusfrüchten wie z. B. Zitronen, Weinsäure in Weintrauben).

Die erfindungsgemäßen Lösungen enthalten ferner ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen.

Solche Salze sind allgemein bekannt und die nachstehend genannten sind im Handel erhältlich. Bevorzugt werden die wasserlöslichen Salze der zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen Cu²⁺, Ni²⁺ und Zn²⁺ und der dreiwertigen Metall-Kationen Fe³⁺, Cr³⁺ und Al³⁺. Wasserlösliche Salze zweiwertiger Kationen von Metallen, die keine Übergangsmetalle sind, z. B. Salze von Kationen wie Ca²⁺ und Mg²⁺, zeigen keinerlei positive Effekte.

Als Anionen solcher Salze werden Acetat, Chlorid und Nitrat bevorzugt, wobei Chlorid besonders bevorzugt wird.

Beispiele solcher Salze sind CuCl_2 , ZnCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 und AlCl_3 .

Sollen die vorliegenden Zusammensetzungen in Haushaltsgeräten verwendet werden, so sind die wasserlöslichen Salze von Zn^{2+} and Fe^{3+} zu bevorzugen. Diese haben den Vorteil, weniger toxisch zu sein.

Kupfer-, Chrom- und Aluminiumsalze werden weniger bevorzugt. So wurden Aluminiumsalze mit der Alzheimerkrankheit in Verbindung gebracht. Kupfer- und Chromsalze sind toxisch.

Besteht die Oberfläche, von der Kesselstein zu entfernen ist, jedoch aus Aluminium, so ist als oben erwähntes wasserlösliches Salz unbedingt Aluminiumsalz zu verwenden. Andernfalls wird die Aluminiumoberfläche übermäßig korrodiert.

Das Molverhältnis der Protonensäure zu den vorstehend genannten wasserlöslichen Salzen beträgt vorzugsweise 8:1 bis 1:1, am besten 4:1 bis 2:1.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gibt es zweckmäßigerweise in Form von Trockenmischungen oder als Lösungskonzentrate. Die Trockenmischungen können in Form von Pulver, Granulat oder Tabletten vorliegen.

Die Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise Säure-Base-Indikatoren. Die bevorzugten Säure-Base-Indikatoren sind Methylorange und Methylrot, da diese auch bei erhöhten Temperaturen stabil bleiben. Methylorange und Methylrot führen auch nicht zu Anfärbungen an Kunststoffteilen (wie sie in vielen Kaffeemaschinen verwendet werden). Diese Indikatoren sind in einer sauren Lösung rot und in einer neutralen oder basischen Lösung gelb. Ist eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, die Methylorange oder Methylrot enthält, gelb geworden, so ist dies ein Zeichen dafür, dass sie nicht mehr wirkt.

Die Menge des Säure-Base-Indikators ist nicht kritisch, solange die Farbe deutlich sichtbar ist. Mengen von 1 bis 100mg/Liter bezogen auf die wässrige Lösung reichen gewöhnlich aus. Gemäß der vorliegenden Erfindung können Kesselsteinablagerungen entfernt werden, indem die Ablagerung mit einer wässrigen Lösung der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung in Berührung gebracht wird. Liegt diese Zusammensetzung als Trockenmischung vor, so sollte sie vorzugsweise in Wasser aufgelöst werden, bevor sie auf die Kesselsteinablagerung angewendet wird.

Der Zeitaufwand für die Entfernung oder Auflösung von Kesselstein kann deutlich reduziert werden, wenn die Lösung mit Ultraschall behandelt wird, während sie mit der Kesselsteinablagerung in Berührung ist. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die Lösung in den Geräten oder Vorrichtungen, auf bzw. in denen sich die Kesselsteinablagerung gebildet hat, mit einem Ultraschallerzeuger in Berührung gebracht wird.

Die verwendete wässrige Lösung enthält vorzugsweise 0.075 bis 0.5 Mol/Liter Säure und 0.03 bis 0.3 Mol/Liter wasserlösliches Salz.

Das entspricht 14 bis 96 g/Liter Zitronensäure und 4 bis 41 g/Liter ZnCl_2 oder 5 bis 49 g/Liter FeCl_3 .

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Auflösung von Kesselsteinablagerungen an Haushaltsgeräten und Vorrichtungen wie elektrischen Wasserkochern, Duschköpfen oder Wasserhähnen.

Ansprüche:

1. Zusammensetzungen enthaltend

- a) eine Protonensäure mit einem pka-Wert von 3 oder mehr und
- b) ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetallkationen

mit der Maßgabe, dass als Salz eines dreiwertigen Metall-Kations kein Fe^{3+} -Salz enthalten ist.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei als Salz von dreiwertigen Metallkationen ein Cr^{3+} oder ein Al^{3+} -Salz enthalten ist.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, wobei als Salz CrCl_3 oder AlCl_3 enthalten ist.

4. Zusammensetzung enthaltend

- a) eine Protonensäure mit einem pka-Wert von 3 oder mehr und
- b) ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metallkationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen und
- c) einen Säure-Base-Indikator

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei als Salz von dreiwertigen Metallkationen ein Fe^{3+} , Cr^{3+} oder Al^{3+} -Salz enthalten ist.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei als Salz CrCl_3 , AlCl_3 oder FeCl_3 enthalten ist.

-
7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 4, wobei als Salz von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen ein Cu^{2+} , Ni^{2+} oder Zn^{2+} -Salz enthalten ist.
 8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei als Salz CuCl_2 oder ZnCl_2 enthalten ist.
 9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als Protonensäure eine Di- oder Tricarbonsäure enthalten ist.
 10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei als Dicarbonsäure Weinsäure oder als Tricarbonsäure Zitronensäure enthalten ist.

Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei als Protonensäure Zitronensäure und als Salz ZnCl_2 enthalten ist.

11. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 in Form einer Trockenmischung oder Lösungskonzentrates.
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, wobei die Trockenmischung in Form eines Pulvers, Granulates oder einer Tablette vorliegt.
13. Verwendung einer

(i) Zusammensetzung enthaltend

- a) eine Protonensäure mit einem pka-Wert von 3 oder mehr und
- b) ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen

oder einer

(ii) Zusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 13

zur Entfernung von Kesselsteinablagerungen aus Haushaltsgeräten und gewerblich genutzten Geräten und Vorrichtungen, wobei im Falle einer Oberfläche aus Aluminium, von der Kesselstein zu entfernen ist, die Zusammensetzung als wasserlösliches Salz ein Aluminiumsalz enthält.

14. Verwendung gemäß Anspruch 14, wobei ein Zn^{2+} -Salz oder ein Fe^{3+} -Salz verwendet wird als wasserlösliches Salz, wenn Kesselstein in Haushaltsgeräten entfernt werden soll.

15. Verfahren zur Entfernung von Kesselsteinablagerungen aus Haushaltsgeräten und gewerblich genutzten Geräten und Vorrichtungen, bei dem

(i) eine wässrige Lösung einer Zusammensetzung, die

- a) eine Protonensäure mit einem pka-Wert von 3 oder mehr und
- b) ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metallkationen oder von zweiwertigen Übergangsmetallkationen enthält

oder

(ii) eine wässrige Lösung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13

mit der Kesselsteinablagerung in Berührung gebracht wird, wobei, wenn das Verfahren zur Kesselsteinentfernung von einer Aluminiumoberfläche eingesetzt wird, die Zusammensetzung als wasserlösliches Salz ein Aluminiumsalz enthält.

16. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei im Falle, dass die Zusammensetzung in Form einer Trockenmischung vorliegt, diese aufgelöst wird bevor sie auf die Kesselsteinablagerung angewendet wird.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 oder 17, wobei während der Berührung der wässrigen Lösung mit der Kesselsteinablagerung, die Lösung mit Ultraschall behandelt wird.

Ergänzende Notiz

Anspruch 1

Dokument 2 liegt auf einem entfernten Fachgebiet und ist sehr alt. Der Disclaimer auf Fe^{3+} -Salze stellt Neuheit her. Dokument 2 ist für die Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit in keinem Fall der nächstliegende Stand der Technik. Der Fachmann, mit dem Problem der vorliegenden Anmeldung konfrontiert, hätte D2 nicht in Betracht gezogen, geschweige denn, aus diesen Dokument den Hinweis erhalten, die erfindungsgemäße Aufgabe zu lösen. Eine Beschränkung nur auf $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ für dreiwertige Metallkationen erschien mir daher nicht nötig. (RiLi CIII 4.12 T4/80). Schutzzumfang würde unverhältnismäßig eingeschränkt.