
Prüfungsarbeit eines Bewerbers

Verfahren und Zusammensetzung zur Entfernung von Kesselstein

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren und auf ~~meine Firma entwickelt~~
Zusammensetzungen zur Entfernung von Kesselsteinablagerungen aus
Haushaltsgeräten und gewerblich genutzten Geräten und Vorrichtungen.

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 $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$).

Dokument 1 offenbart die Verwendung von Zitronensäure oder von Weinsäure zur
Entfernung von Kesselsteinablagerungen als Alternative zu Essigsäure, die keine
reizenden und unangenehm riechenden Dämpfe entwickelt. Zitronensäure oder
Weinsäure werden dabei in Form von wässrigen Lösungen verwendet, die
vorzugsweise Zitronensäure in Konzentrationen von 14 bis 96 g/l enthalten.

Die aus Dokument 1 bekannte Entfernung von Kesselsteinablagerungen mit
Zitronensäure oder Weinsäure hat den Nachteil ~~Andererseits zeigen relativ~~
~~schwache Säuren wie Zitronensäure~~ *einer sehr langsamen und unbefriedigenden*
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.

Aufgabe der ~~Ein Ziel unserer~~ nachstehend beschriebenen 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.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von wässrigen Lösungen, die eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr und ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangs-Metallkationen enthalten, zur Entfernung von Kesselstein.

Wässrige Lösungen, die eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr und ein wasserlösliches Salz von Fe^{3+} enthalten, sind aus Dokument 2 bekannt. Dokument 2 offenbart nur die Verwendung dieser Lösungen zum Gerben von Leder und gibt keinen Hinweis auf die Eignung der Lösungen zur Entfernung von Kesselstein.

Dokument 2 enthält auch keinen Hinweis darauf, dass die Lösungen an Stelle von Fe^{3+} -Salzen ein anderes Salz von Metallionen enthalten kann oder zusätzlich einen Säure-Base-Indikator enthalten kann.

Gegenstand der Erfindung sind auch die aus Dokument 2 nicht bekannten und durch Dokument 2 nicht nahegelegten Zusammensetzungen, die eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr und ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen enthalten und die entweder kein Salz von Fe^{3+} enthalten oder zusätzlich einen Säure-Base-Indikator enthalten und die sich für die erfindungsgemäße Verwendung eignen.

Die erfindungsgemäß verwendeten *Diese Lösungen enthalten eine mittelstarke bis schwache Protonensäure (d. h. eine Protonensäure mit einer Säurestärke pK_a 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 verwendeten 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 Cu^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} und der dreiwertigen Metall-Kationen Fe^{3+} , Cr^{3+} und Al^{3+} . Wasserlösliche Salze zweiwertiger Kationen von Metallen, die keine Übergangsmetalle sind, z. B. Salze von Kationen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} , 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+} und 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 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 100 mg/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 0,33 bis 0,3 Mol/Liter wasserlösliches Salz.

Dies 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.

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung, ohne sie beschränken zu sollen.

Beispiel 1

Auflösung von Kesselstein

40 g Zitronensäure und 10 g Zinkchlorid (ZnCl_2) wurden in Wasser aufgelöst, um eine Lösung mit einem Endgewicht von 1 kg herzustellen.

Kesselstein aus Boilern wurde in ca. 3 x 3 x 2 mm große Stücke gebrochen und das Feinkorn durch Sieben entfernt.

Eine Probe von 250 ml der oben beschriebenen Lösung wurde auf 95 °C erhitzt und 15 g der vorbereiteten Stücke Kesselstein wurden zugesetzt. Man ließ die Probe abkühlen und bestimmte nach Ablauf von fünf Minuten die Kesselsteinentfernung. Mittels Filtration durch ein feines Metallsieb wurde die Restmenge an Kesselstein entnommen.

Die Restmenge wurde bei 105 °C eine Stunde lang getrocknet. Die getrocknete Restmenge wurde gewogen. Dann wurde aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewicht des Kesselsteins und dem Gewicht der Restmenge die Kesselsteinauflösung in Prozent berechnet. Analog wurde die Kesselsteinauflösung in Prozent auch nach 15 bzw. 30 Minuten bestimmt.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

<i>Zeit (in Minuten)</i>	<i>Kesselsteinauflösung in Prozent</i>
5	44
15	55
30	66

Beispiel 2

Untersuchungen zur Korrosion

Es wurde 1 kg Lösung aus Zitronensäure und Zinkchlorid gemäß Beispiel 1 hergestellt, in einen elektrischen Wasserkocher (New Haden Autojug Modell AJ2) gegeben und 25 Tage darin belassen. Die Lösung wurde entnommen und die Untersuchung des Geräts zeigte keinerlei sichtbare Korrosion.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung zur Entfernung von Kesselstein, enthaltend eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr und ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen, wobei Salze von Fe^{3+} ausgenommen sind.

-
2. Zusammensetzung zur Entfernung von Kesselstein, enthaltend eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr, ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen und einen Säure-Base-Indikator.
 3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Säure-Base-Indikator Methylorange oder Methylrot ist.
 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Protonensäure eine Dicarbonsäure oder Tricarbonsäure ist und vorzugsweise Weinsäure oder Zitronensäure ist.
 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Salz als Anion Acetat, Chlorid oder Nitrat, vorzugsweise Chlorid enthält.
 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Protonensäure zu wasserlöslichem Salz von 8:1 bis 1:1 beträgt, vorzugsweise von 4:1 bis 2:1.
 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer Trockenmischung oder eines Lösungskonzentrats vorliegt.
 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wässrige Lösung ist, die 0,075 bis 0,5 mol/l Protonensäure und 0,03 bis 0,3 mol/l wasserlösliches Salz enthält.
 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als wasserlösliches Salz ein Salz von Zn^{2+} enthält.

-
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass sie als wasserlösliches Salz ein Salz von Fe^{3+} enthält.
 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass sie als wasserlösliches Salz ein Salz von Al^{3+} enthält.
 12. Verwendung einer Zusammensetzung, enthaltend eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr und ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen in wässriger Lösung, zur Entfernung von Kesselstein, wobei bei einer Verwendung an einer Aluminiumoberfläche das wasserlösliche Salz ein Aluminiumsalz ist.
 13. Verwendung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 in wässriger Lösung verwendet wird.
 14. Verwendung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein wasserlösliches Salz von Zn^{2+} oder Fe^{3+} enthält und zur Entfernung von Kesselstein aus Haushaltsgeräten verwendet wird.
 15. Verwendung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 9 oder 10 in wässriger Lösung verwendet wird.
 16. Verfahren zum Entfernen von Kesselsteinablagerungen durch in Berührung bringen der Kesselsteinablagerung mit einer wässrigen Lösung, die eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr und ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen enthält, wobei zum Entfernen von Kesselsteinablagerungen von Aluminiumoberflächen das wasserlösliche Salz ein Aluminiumsalz ist.

-
17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält und vorzugsweise eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 8 ist.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung mit Ultraschall behandelt wird, während sie mit der Kesselsteinablagerung in Berührung ist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 0,075 mol/l Protonensäure und 0,03 mol/l wasserlösliches Salz enthält.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ein wasserlösliches Salz von Zn^{2+} oder Fe^{3+} enthält.
21. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung, enthaltend eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, durch Auflösen einer Trockenmischung gemäß Anspruch 7 in Wasser.

Notiz an den Prüfer:

- 1) Ansprüche 1 und 2 könnten auch zu einem einzigen Anspruch zusammengefasst werden:

Zusammensetzung ..., enthaltend

- a) eine Protonensäure mit einem pK_a von 3 oder mehr,
 - b) ein wasserlösliches Salz von dreiwertigen Metall-Kationen oder von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen, und
 - c) optional einen Säure-Base-Indikator,
- wobei bei Abwesenheit eines Säure-Base-Indikators Salze von Fe^{3+} ausgenommen sind.

Zwei unabhängige Ansprüche 1 und 2 wurden gewählt, damit die Rückbezüge der Ansprüche 10 und 15 klarer sind.

- 2) Anspruch 21 ist neu und erfinderisch gegenüber Dokument 2, da die Ansprüche 1 und 2 neu und erfinderisch sind.
- 3) Ansprüche 12 und 16 wurden hinsichtlich der Wahl des Salzes bei der Behandlung von Aluminiumoberflächen eingeschränkt, da sonst die technische Wirkung einer verminderten Korrosion gegenüber D1 nicht erreicht wird und nicht aus den Unterlagen klar wird, ob dann überhaupt noch eine technische Wirkung gegenüber D1 vorliegt. Wenn keine technische Wirkung gegenüber D1 vorliegt, dann wären die Ansprüche 12 und 16 ohne Einschränkung nicht erfinderisch gegenüber D1, da das Hinzufügen eines Merkmals ohne technische Wirkung keine alternative Lösung schafft, demnach keine technische Aufgabe im gesamten Bereich des Anspruchs gelöst wird.