

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2006

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| * Schreiben des Anmelders | 2006/A(Ch)/d/1-6 |
| * Dokument 1 | 2006/A(Ch)/d/7 |
| * Dokument 2 | 2006/A(Ch)/d/8-10 |

SCHREIBEN DES ANMELDERS

Lucius Limescale Ltd.
London

An
Pat & A. Gent

Sehr geehrter Herr Gent,

meine Firma entwickelt Zusammensetzungen zur Entfernung von Kesselsteinablagerungen aus Haushaltsgeräten und gewerblich genutzten Geräten und Vorrichtungen.

Eine veröffentlichte Patentanmeldung und ein vor mehreren Jahren veröffentlichter Artikel sind diesem Schreiben beigelegt. Ich fürchte, dass Ergebnisse unserer Forschungen von diesen Dokumenten abgedeckt werden. Deshalb sollen Sie so bald wie möglich in unserem Namen eine europäische Patentanmeldung einreichen. Einerseits sollte die Anmeldung möglichst viele unserer Ergebnisse abdecken. Andererseits sollte solch eine Anmeldung die Erfordernisse der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit sowie die anderen Erfordernisse des Europäischen Patentübereinkommens erfüllen, so dass ein Patent ohne einen weiteren Bescheid des Amts erteilt werden kann. Bitte beachten Sie, dass ich unsere Forschungsabteilung zu einem Segeltörn auf meine Yacht Lime Cloud II eingeladen habe. Wir werden morgen aufbrechen und erst nach Weihnachten zurück sein. Telefone sind an Bord nicht erlaubt. Sie müssen sich deshalb bei der Abfassung der Patentanmeldung vollständig auf die nachstehenden Informationen verlassen. Alle im Folgenden beschriebenen Salze und Säuren, Indikatoren, sonstigen chemischen Verbindungen, Geräte und Vorrichtungen sind bekannt und im Handel erhältlich.

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 ($\text{pK}_a = -7$) und Schwefelsäure ($\text{pK}_a = -3$) 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 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$).

Andererseits zeigen relativ schwache Säuren wie Zitronensäure eine sehr langsame und unbefriedigende Auflösung von Kesselstein ($\text{CaCO}_3 / \text{MgCO}_3$) 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.

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.

Dieses Ziel wird durch den Einsatz der nachstehend erwähnten wässrigen Lösungen erreicht.

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 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+} 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 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 0,03 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.

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:

Zeit (in Minuten)	Kesselsteinauflösung in Prozent
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.

DOKUMENT 1

Household & Personal Products, Januar 1984

5 Durch Wasser entstandene Kesselsteinablagerungen können dazu führen, dass Haushaltsgeräte und Vorrichtungen wie zum Beispiel elektrische Wasserkocher, Kaffeemaschinen, Wasserhähne, Boiler und Duschköpfe in ihrer Funktion eingeschränkt werden.

10 Im Handel sind verschiedene Arten von Entkalkungsmitteln für den Hausgebrauch erhältlich. Diese sind jedoch relativ teuer.

Die Verwendung von Essigsäure wird zur Entfernung von Kesselstein nicht empfohlen. Essigsäure ist nicht sehr effektiv, wenn sie bei Zimmertemperatur verwendet wird. Bei
15 Erhitzung verdampft die Essigsäure, so dass sich reizende und unangenehm riechende Dämpfe entwickeln.

Zitronensäure hat diese Nachteile nicht. Wässrige Lösungen von Zitronensäure sind ebenso effektive Entkalkungsmittel wie Essigsäure. Reine Zitronensäure ist ein
20 Feststoff. Sie wird in Pulverform, als Granulat, Tabletten oder konzentrierte Lösungen verkauft. Eine 375-g-Packung reine Zitronensäure kostet ca. 2,50 US \$.

Das Entkalkungsmittel wird normalerweise hergestellt, indem man Zitronensäure in Wasser auflöst. Gewöhnlich wird Zitronensäure in Konzentrationen von 14 bis 96 g/Liter
25 verwendet.

In diesen Konzentrationen wird Zitronensäure normalerweise als Entkalkungsmittel für gewerblich genutzte Geräte und Maschinen eingesetzt.

Die Zitronensäure kann nach Wunsch auch durch die entsprechende Menge Weinsäure
30 ersetzt werden.

DOKUMENT 2

(veröffentlicht am 24. September 1974)

Leder

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes eisengegerbtes Leder. Dieses Leder wird mittels einer neuartigen Säurezusammensetzung gegerbt, deren wesentliche Bestandteile ein wasserlösliches Fe^{3+} -Salz (d. h. ein dreiwertiges Eisensalz) und eine Protonensäure mit einer Säurestärke pK_a von 3 oder mehr sind. Als Protonensäuren werden bevorzugt Di- oder Tricarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure und Weinsäure gewählt, wobei Zitronensäure besonders bevorzugt wird.

10

Wahlweise kann Glycerin zugesetzt werden. Die Lösung wird weitgehend nach Maßgabe bekannter Gerbverfahren eingesetzt. Das so hergestellte neuartige Leder ist gekennzeichnet durch eine angenehme, lichtfeste braune Farbe und eine hervorragende Schrumpftemperatur.

15

Die Lösungen

20

Die erfindungsgemäßen Lösungen, die zur Gerbung eingesetzt werden, enthalten vorzugsweise als wesentliche Bestandteile Wasser, dreiwertiges Eisen in Form von Eisenchlorid (FeCl_3) und Zitronensäure.

25

Das Molverhältnis von Zitronensäure zu FeCl_3 beträgt vorzugsweise 8:1 bis 1:1, am besten 4:1 bis 2:1.

Eisenchlorid (FeCl_3) ist gut wasserlöslich.

Die verwendete wässrige Lösung enthält vorzugsweise 0,075 bis 0,5 Mol/Liter Zitronensäure und 0,03 bis 0,3 Mol/Liter FeCl_3 . Das entspricht 14 bis 96 g/Liter

- 5 Zitronensäure und 4,9 bis 49 g/Liter Eisenchlorid (FeCl_3). Zur weiteren Verbesserung des Ergebnisses kann bis zu 30 g/Liter Glycerin zugesetzt werden.

Die Gerblösungen können anhand von Trockenmischungen oder Lösungskonzentraten aus Eisenchlorid (FeCl_3) und Zitronensäure hergestellt werden. Trockenmischungen

- 10 können in Form von Pulver, Granulat oder Tabletten vorliegen.

Beispiele

Im Zuge des Verfahrens wurden jeweils fünfzehn Gramm gebeizte und gepickelte

- 15 Schafhaut in zwei 400-ml-Bechergläser (Proben A und B) gegeben und jeweils mit einer der nachstehenden Lösungen bedeckt. Die Haut wurde in der Lösung umgerührt und über Nacht bei Zimmertemperatur darin belassen. Danach wurde in beide Gläser langsam eine Natriumcarbonat-Lösung zugegeben, bis der pH-Wert auf ca. 4,5 angestiegen war und 10 min bei diesem Wert blieb. Die Haut wurde sodann aus der
- 20 Lösung entnommen, von Hand gewaschen und ausgewrungen, mit Glycerin und anschließend mit Mineralöl behandelt und auf ein Trockenbrett geheftet. Nach dem Trocknen waren die Proben A und B geschmeidig und mittelbraun gefärbt. Es wurden Schrumpftests durchgeführt, deren Ergebnisse unten dargestellt sind.

Behandlung der Probe A

5	Lösung:	FeCl ₃	10,5 g/Liter
		Zitronensäure	26,3 g/Liter
		Glycerin	21,0 g/Liter
Schrumpftemperatur:			200 °F

10 Behandlung der Probe B

15	Lösung:	FeCl ₃	10,0 g/Liter
		Zitronensäure	25,0 g/Liter
		Glycerin	0 g/Liter
Schrumpftemperatur:			170 °F

Patentansprüche:

- 20
1. Saure Gerblösung enthaltend Wasser, Eisenchlorid (FeCl₃) und eine Protonensäure mit einer Säurestärke pK_a von 3 oder mehr.
 2. Gerblösung nach Anspruch 1, bei der die Säure Zitronensäure oder Weinsäure ist.
 - 25 3. Gerblösung nach Anspruch 2, bei der die Säure Zitronensäure ist.
 4. Gerblösung nach Anspruch 1, die zusätzlich Glycerin enthält.
 - 30 5. Mit der Gerblösung nach Anspruch 1 gegerbtes Leder.