



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 955 394 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.01.2005 Patentblatt 2005/03

(51) Int Cl.7: **C23C 22/63, C23C 22/52, C23C 8/10, C25D 11/34**

(21) Anmeldenummer: **99107792.6**

(22) Anmeldetag: **20.04.1999**

(54) **Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs**

Process for producing a protective coating on the interior surface of a copper pipe

Procédé de fabrication d'une couche protectrice sur la surface intérieure d'un tuyau en cuivre

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorität: **05.05.1998 DE 19819925**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(73) Patentinhaber: **KM Europa Metal AG
49074 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Triquet, Christian Dipl.-Ing.
49143 Bissendorf (DE)**
• **Priggemeyer, Stefan Dr.
49134 Wallenhorst (DE)**
• **Priggemeyer, Sonja Dr.
49134 Wallenhorst (DE)**
• **Bartke, Franz-Josef
49134 Wallenhorst (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 356 732	EP-A- 0 647 723
DE-A- 1 815 148	DE-A- 19 533 410
FR-A- 2 064 465	FR-A- 2 500 613
GB-A- 599 971	GB-A- 2 288 600
US-A- 3 497 401	

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 063 (C-406), 26. Februar 1987 (1987-02-26) -& JP 61 221378 A (TOHO GAS KK;OTHERS: 01), 1. Oktober 1986 (1986-10-01)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 015 (C-089), 28. Januar 1982 (1982-01-28) & JP 56 139680 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 31. Oktober 1981 (1981-10-31)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 063 (C-332), 13. März 1986 (1986-03-13) -& JP 60 200973 A (HITACHI DENSEN KK), 11. Oktober 1985 (1985-10-11)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 197848 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1978-86882A XP002129221 -& JP 53 122641 A (MITSUBISHI METAL CORP), 26. Oktober 1978 (1978-10-26)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 019 (C-037), 17. Februar 1979 (1979-02-17) -& JP 53 142935 A (MITSUBISHI METAL CORP), 13. Dezember 1978 (1978-12-13)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 094 (C-059), 19. Juni 1981 (1981-06-19) & JP 56 038477 A (NIPPON PEROXIDE CO LTD), 13. April 1981 (1981-04-13)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 955 394 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht auf der inneren Oberfläche von Kupferrohren.

[0002] Für Installationsrohre, insbesondere zum Einsatz bei der Trinkwasserversorgung, werden nahtlos gezogene Kupferrohre eingesetzt. Hierbei handelt es sich vorwiegend um Kupferrohre aus sauerstofffreien Kupfersorten, sogenannten SF-Cu-Rohren. Zur Gewährleistung einer für den menschlichen Verbrauch geeigneten Wasserqualität gemäß der Trinkwasserverordnung ist man bestrebt, die Kupferionenabgabe an das Wasser zu minimieren. Der gesetzlich geforderte Richtwert liegt derzeit für Installationen, die älter als zwei Jahre sind, bei 3 mg/l nach zwölf Stunden Stagnation in der Rohrleitung. Im Rahmen der Revision der europäischen Trinkwasserdirektive ist beabsichtigt, diesen Richtwert in einen Grenzwert von 2 mg/l umzuwandeln, der dann auch für Installationen gilt, die jünger als zwei Jahre sind. Man versucht daher, generell den unmittelbaren Kontakt zwischen Kupfer und Wasser durch eine Innenbeschichtung zu vermeiden.

[0003] Aus der EP 0 299 408 B1 ist es bekannt, die Rohrinnenoberfläche mit Kunstharz zu beschichten. Solche Beschichtungen sind jedoch meist nicht diffusionsdicht. Auch können sie durch die Temperaturbelastung bei Lötvorgängen beschädigt bzw. zerstört werden.

[0004] Ein anderer gebräuchlicher Weg ist die Innenverzinnung von Kupferrohren, wie sie beispielsweise aus der DE 43 21 244 A1 hervorgeht. Zur Erzeugung einer Innenbeschichtung aus Zinnoxid wird die innere Oberfläche eines Kupferrohrs zunächst chemisch verzinkt, anschließend unter inerte Atmosphäre diffusionsgeglüht, woran sich eine oxidierende thermische Innenoberflächenbehandlung mit einem Gasgemisch anschließt.

[0005] Zum Stand der Technik gehört durch die DE 195 33 410 A1 ferner ein Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht aus Malachit ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$) oder Atakamit ($\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$). Hierzu wird beim Ziehen eines Kupferrohres ein mit CO_2 bzw. mit CO_2 und O_2 bildenden Stoffen modifiziertes synthetisches Ziehmittel eingesetzt, dem halogenorganische oder andere chlor-/halogenhaltige Verbindungen zugesetzt sind.

[0006] Das Verfahren hat sich grundsätzlich bewährt und begrenzt die Kupferlöslichkeit auf ein sehr niedriges unbedenkliches Niveau von ca. 1mg/l nach 12 Stunden Stagnation. Jedoch ist die Einbindung der Schutzschichtherstellung in den Ziehvorgang des Kupferrohrs nicht immer möglich.

[0007] Die JP-A-60200973, ebenso wie die JP-A-61221378, offenbart die oxidative Behandlung eines Kupferrohrs mit einer Oxidationsbehandlungslösung. Hierbei soll eine schwermetalllösliche Schicht aus Kupfer-

feroxid gebildet werden.

[0008] Durch die EP 0 647 723 A1 zählt ein Verfahren zum Stand der Technik, bei dem zunächst die Innenoberfläche eines Zwischenrohrs aufgeraut und dann bei einer Temperatur von 350°C bis 650°C sowie in das Rohrinne eingeleiteten Sauerstoff enthaltendem Schutzgas geglüht wird. Danach wird das Zwischenrohr einem Härtezug unterworfen, an den sich eine thermische Behandlung mit einer Temperatur von 175°C bis 275°C anschließt, wobei wiederum ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch in das Rohrinne eingeleitet ist.

[0009] Die US-A-3, 497,401 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung einer synthetischen Patina, aus Malachit bei dem die kupferne Oberfläche für den Zeitraum von 9-15 Tagen in eine Lösung der Zusammensetzung: 2,5-10 g/l KClO_3 , 0,5-20 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0,5-2 g/l NaHCO_3 und H_2SO_4 . Der pH-Wert der verwendeten Lösung liegt bei 5,0-6,5.

[0010] Der Erfindung liegt ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, eine verfahrenstechnisch effiziente werksseitige Herstellung einer Schutzschicht aus basischen Kupfercarbonaten auf der inneren Oberfläche von Kupferrohren zu ermöglichen.

[0011] Die Lösung dieser Aufgabe besteht in den Maßnahmen des Anspruchs 1, womit eine Schutzschicht aus basischen Kupfercarbonaten auf der inneren Oberfläche von Kupferrohren erzeugt wird.

[0012] Vor dem Einbringen der Oxidationslösung wird die innere Oberfläche des Kupferrohrs zweckmäßigerweise gereinigt. Dies dient insbesondere der Entfettung. Das Entfetten kann chemisch durch Behandlung mit handelsüblichen Entfettungsmitteln oder durch Beizen, z.B. mit Schwefel- oder Salpetersäure erfolgen.

[0013] Auch eine mechanische Behandlung wie Sandstrahlen kann durchgeführt werden.

[0014] Zur Entfernung locker anhaftender Kupfercarbonatpartikel kann das Rohr nach der Behandlung noch mit Druckluft ausgeblasen werden.

[0015] Gemäß der Maßgabe des Anspruchs 2 wird eine Oxidationslösung verwendet aus Oxidantien in Form von Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Natriumchlorit oder Mischungen hiervon und Salzen der Kohlensäure in Form von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Kupfer(I)carbonat, Kupfer(II)carbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat oder Mischungen hiervon.

[0016] Weitere vorteilhafte Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 3-6 charakterisiert.

[0017] Die erfindungsgemäß hergestellte Schutzschicht verringert die Kupferionenabgabe insbesondere in kohlen säurenreichen und/oder sauren Trinkwässern. Durch die werksseitige Herstellung wird vor allem eine Kupferionenabgabe in den ersten Jahren nach Inbetriebnahme einer neuen Kupferinstallation gewährleistet.

[0018] Die erfindungsgemäß hergestellte Schutz-

schicht verringert die Kupferionenabgabe, insbesondere in kohlensäurereichen und/oder sauren Trinkwässern. Durch die werksseitige Herstellung wird vor allem eine Kupferionenabgabe in den ersten Jahren nach Inbetriebnahme einer neuen Kupferrohrinstallation gewährleistet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer die Kupferlöslichkeit in Wasser begrenzenden Schutzschicht auf der inneren Oberfläche eines Kupferrohres, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kupferrohr mit einer ein Salz der Kohlensäure in einer Konzentration zwischen 5g/l und 500 g/l enthaltenden wässrigen Oxidationslösung aus Oxidantien in einer Konzentration zwischen 5 g/l und 500 g/l befüllt wird, wobei der pH-Wert der Oxidationslösung im Bereich zwischen 3 und 12 liegt und die Lösung bei einer Temperatur zwischen 10°C und 95°C über einen Zeitraum zwischen 0,1h und 48h im Kupferrohr verbleibt, worauf das Kupferrohr mit Wasser gespült und anschließend getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Oxidantien Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Natriumchlorit oder Mischungen hiervon und als Salze der Kohlensäure Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Kupfer (I)carbonat, Kupfer (II) carbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat oder Mischungen hiervon verwendet werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oxidationslösung Salze anderer Säuren zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Salze anderer Säuren Natriumchlorid, Ammoniumchlorid oder Natriumsulfat verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Netzmittel bis zu einem Anteil von 50 g/l zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Verdicker bis zu einem Anteil von 50 g/l zugesetzt wird.

Claims

1. Method for producing a protective layer limiting copper solubility in water on the interior surface of a copper pipe, **characterised in that** the copper pipe

is filled with an aqueous oxidation solution, containing a carbon dioxide salt in a concentration between 5 g/l and 500 g/l, made of oxidants in a concentration between 5 g/l and 500 g/l, the pH value of the oxidation solution being in the range between 3 and 12 and the solution remaining in the copper pipe at a temperature between 10°C and 95°C over a time period between 0.1 h and 48 h, whereupon the copper pipe is rinsed with water and then dried.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** hydrogen peroxide, potassium permanganate, potassium chlorate, potassium chlorite or mixtures thereof are used as oxidants, and sodium carbonate, ammonium carbonate, copper (I) carbonate, copper (II) carbonate, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, ammonium bicarbonate or mixtures thereof are used as carbon dioxide salts.
3. Method according to claims 1 and 2, **characterised in that** salts of other acids are added to the oxidation solution.
4. Method according to claim 3, **characterised in that** sodium chloride, ammonium chloride or sodium sulphate are used as salts of other acids.
5. Method according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** a wetting agent is added up to a proportion of 50 g/l.
6. Method according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** a thickener is added up to a proportion to 50 g/l.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une couche protectrice, limitant la solubilité du cuivre dans l'eau, sur la surface intérieure d'un tuyau en cuivre, **caractérisé en ce que** le tuyau en cuivre est rempli d'une solution aqueuse d'oxydation contenant un sel de l'acide carbonique dans une concentration comprise entre 5 g/l et 500 g/l, solution composée d'agents oxydants dans une concentration comprise entre 5 g/l et 500 g/l, la valeur pH de la solution d'oxydation étant comprise dans une plage allant de 3 à 12 et la solution restant dans le tuyau en cuivre à une température comprise entre 10°C et 95°C sur une durée allant de 0,1h à 48h, après quoi le tuyau en cuivre est rincé avec de l'eau et séché ensuite.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** comme agents oxydants, on utilise le peroxyde d'hydrogène, le permanganate de potassium, le

chlorate de potassium, le chlorite de sodium ou des mélanges de ceux-ci et, comme sels de l'acide carbonique, on utilise le carbonate de sodium, le carbonate d'ammonium, le carbonate de cuivre (I), le carbonate de cuivre (II), l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate d'ammonium ou des mélanges de ceux-ci.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, 5
caractérisé en ce que
 des sels d'autres acides sont ajoutés à la solution d'oxydation. 10
4. Procédé selon la revendication 3, 15
caractérisé en ce que
 comme sels des autres acides, on utilise le chlorure de sodium, le chlorure d'ammonium ou le sulfate de sodium. 20
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, 25
caractérisé en ce qu'
 un agent mouillant est ajouté dans une proportion allant jusqu'à 50 g/l. 30
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, 35
caractérisé en ce qu'
 un agent épaississant est ajouté dans une proportion allant jusqu'à 50 g/l. 40

45

50

55