



(11) **EP 2 090 676 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.08.2009 Patentblatt 2009/34

(51) Int Cl.:
C23F 14/02^(2006.01) C23G 1/08^(2006.01)
C23G 1/26^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08150974.7**

(22) Anmeldetag: **01.02.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(72) Erfinder: **Vernier, Marc Philippe**
4410 Liestal (CH)

(74) Vertreter: **Vossius & Partner**
Siebertstraße 4
81675 München (DE)

(71) Anmelder: **Ateco Services AG**
4310 Rheinfelden (CH)

(54) **Verfahren zur Entfernung von Belägen und Ablagerungen**

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Belägen und Ablagerungen auf rostfreien Oberflächen, insbesondere auf rostfreien metallischen Oberflächen, wie sie in Prozess- und Produktionsanlagen in der pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologi-

schen Industrie Verwendung finden, sowie wässrige Reinigungslösungen enthaltend ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner zur Anwendung in diesen Verfahren.

EP 2 090 676 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Oberflächenveränderungen, die auf Oberflächen von rostfreien metallischen Materialien in Form von Belägen und Ablagerungen aus oxidischen Eisen auftreten, insbesondere auf Oberfläche von rostfreien Stählen, wie sie in Prozess- und Produktionsanlagen in der pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologischen Industrie häufig Verwendung finden, sowie wässrige Reinigungslösungen enthaltend ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner zur Verwendung in diesen Verfahren.

[0002] Prozess-/Produktionsanlagen, die bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von pharmazeutischen Wirkstoffen, pharmazeutischen galenische Formen, biotechnologisch hergestellten Wirkstoffen, Lebensmitteln, etc. Anwendung finden sowie Systeme und Anlagen, die bei der Herstellung und Verteilung dieser Produkte eingesetzt werden, sowie Systeme und Anlagen, die mit Reinstwasser, gereinigtem Wasser und Reinstdampf betrieben werden, sind in der Regel aus rostfreien Stählen gefertigt. Als Beispiele seien genannt: Rührbehälter, Vorlagebehälter, Lagerbehälter, Fermenter, Trockner, Abfüllanlagen, Autoklaven, Sterilisationsbehälter, Gefrier-trockner, Waschmaschinen, CIP-Anlagen, Reinstwassererzeuger, Reinstdampferzeuger, Verteilleitungen für die Medien (gereinigtes Wasser, Reinstwasser, Reinstdampf, Produkte) etc.

[0003] Trotz der Verwendung von hochwertigen Werkstoffen wie z.B. rostfreien Stählen (z.B. CrNiMo Stähle, der Güteklasse AISI 316L, AISI 316Ti oder AISI 904L), lassen sich in der Regel nach einiger Zeit farbliche Oberflächenveränderungen beobachten, die in der pharmazeutischen Industrie auch unter der Bezeichnung "Rouging" bekannt sind.

[0004] Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Oberfläche können in sehr unterschiedlicher Ausprägung auftreten. Es handelt sich dabei vielfach um Niederschläge oxidischer Eisenverbindungen, die in Form feiner rot-brauner Partikel aus Eisenoxid oder Eisenhydroxid auftreten können. Diese Partikel weisen in der Regel eine pulvetförmige Konsistenz auf und haften daher nur lose an der Oberfläche an. Sie sind daher leicht mechanisch abwischbar, hinterlassen aber oft eine sichtbare Verfärbung der metallischen Oberflächen. In anderen Ausprägungen treten diese Oberflächenveränderungen in Form anhaftender Beläge oder als Ablagerungen auf, die dann nicht mehr mechanisch entfernt werden können, sondern einer chemischen Behandlung unterzogen werden müssen. Diese so neu entstehenden Oberflächenschichten können ein Farbenspektrum von Gelb, Blau, Rot, Braun bis hin zu Schwarz aufweisen.

[0005] Das Auftreten dieser Oberflächenveränderungen birgt insbesondere im Bereich der Arzneimittelherstellung sowie der Lebensmittelverarbeitenden Industrie die Gefahr von unerwünschten Kontaminationen durch sich ablösende Schwermetallpartikel, welche in andere

Systeme verteilt werden können und damit die Reinheit und die Qualität der Herstellungs- bzw. Prozessprodukte negativ beeinträchtigen können.

[0006] Diese Oberflächenveränderungen können abhängig von Betriebsintensität und -bedingungen bereits einige Monate nach Inbetriebnahme einer Anlage erstmals auftreten. In anderen Fällen kann es Jahre dauern, bis solche Veränderungen erstmals beobachtet werden können.

[0007] Was die Entstehung dieser Oberflächenveränderungen angeht, so gibt es zurzeit noch keine gesicherten wissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die beschriebenen Veränderungen verstärkt in Systemen auftreten, die mit Reinstwasser sowie Reinstdampf betrieben werden, wobei erhöhte Temperaturen den Prozess der Oberflächenveränderung zu beschleunigen scheinen. Ebenfalls beeinflusst wird die Ausbildung dieser Oberflächenveränderungen von den in den jeweiligen Systemen vorliegenden atmosphärischen Bedingungen, der Werkstoffqualität (Legierungszusammensetzung) sowie der Oberflächen-güte. Je nach Betriebszeit und -bedingungen entstehen verschieden starke Beläge/Ablagerungen.

[0008] Um das Risiko einer Verschleppung von sich ablösenden Schwermetallpartikeln sowie das Risiko einer Kontamination der in den Prozess-/Produktionsanlagen hergestellten Produkte zu reduzieren, werden diese Beläge/Ablagerungen periodisch abgereinigt. Dazu werden mechanische oder nasschemische Reinigungsverfahren bzw. Kombinationen davon angewendet

[0009] Mechanische Reinigungsverfahren, bei denen die lose an der Oberfläche anhaftenden Partikel, z.B. mit Hilfe von Wischtüchern entfernt werden, beschränken sich in der Regel auf leicht zugängliche Bereiche. Eine Entfernung der dauerhafteren Verfärbungen, sowie anhaftender Beläge und Ablagerungen kann damit nicht erreicht werden.

[0010] Bei den nasschemischen Reinigungsverfahren sollen die Beläge/Ablagerungen chemisch abgelöst werden. Dazu werden gegenwärtig nahezu ausschliesslich Reinigungslösungen eingesetzt, die anorganische Säuren enthalten. Die Verwendung von konzentrierten Mineralsäuren kann jedoch bei unsachgemäßer Handhabung z.T. erhebliche Gefahren mit sich bringen, sowohl was den Transport als auch die Verwendung als Bestandteil der Reinigungslösung selbst betrifft. Neben der korrosiven und stark ätzenden Wirkung einer Säuren wie konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure können auch ihre Dämpfe massive Reizungen der Atmungsorgane hervorrufen.

[0011] Auch organische Säuren, z.B. Oxalsäure und/oder Zitronensäure werden teilweise zum Abreinigen der Beläge/Ablagerungen eingesetzt. Organische Säuren verfügen jedoch nicht über das Aufschlussvermögen von hochkonzentrierten Mineralsäuren, sodass oft auch Mischungen organischer und anorganischer Säuren verwendet werden. Diesen Säuremischungen werden teilweise noch Komplexbildner, z.B. EDTA oder NTA, zu-

gegeben. Ein grosser Nachteil solcher Säuremischungen besteht darin, dass diese nicht spezifisch die Beläge/ Ablagerungen in Form von oxidischen Eisenverbindungen entfernen, sondern auch die in der Legierung des rostfreien Stahles zusätzlich enthaltenen Schwermetalle teilweise in Lösung bringen. Bei unsachgemässer Handhabung besteht somit die Gefahr, dass die Oberfläche der Prozess-/Produktionsanlagen angegriffen wird und dadurch die Oberflächeneigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Darüber hinaus enthalten diese Reinigungslösungen nach Gebrauch in der Regel einen hohen Schwermetallanteil, so dass die Lösungen anschliessend aufwändig und fachgerecht entsorgt werden müssen.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Entfernung von Oberflächenveränderungen, insbesondere von auf oxidischen Eisenverbindungen beruhende Oberflächenveränderungen auf Oberflächen aus rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf Oberflächen von Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän Stählen der Güteklasse AISI 316L, AISI 316Ti oder AISI 904L, zur Verfügung zu stellen, insbesondere aber ein Verfahren zur Entfernung von Oberflächenveränderungen auf Oberflächen von aus besagten Materialien gefertigten Prozeß- und Produktionsanlagen, insbesondere von Prozeß- und Produktionsanlagen die mit Reinstwasser sowie Reinstdampf betrieben werden und z.B. in der pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologischen Industrie Anwendung finden und das die bekannten Nachteile der zur Zeit mehrheitlich verwendeten Verfahren vermeidet.

[0013] Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch den Einsatz wässriger Reinigungslösungen gelöst werden, welche ein Reduktionsmittel in Kombination mit einem Komplexbildner entfalten und ein Arbeiten im neutralen pH-Bereich ermöglichen.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft somit in erster Linie ein Verfahren zum Entfernen von Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man besagte Oberflächen mit einer wässrigen Lösung enthaltende ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner behandelt sowie die besagte Reinigungslösungen zur Verwendung in einem solchen Verfahren.

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Vermeidung von Kontaminationen von Herstellungs- bzw. Prozessprodukten, die in Prozess- und Produktionsanlagen hergestellt werden, welche aus rostfreien metallischen Materialien gefertigt sind, insbesondere aus rostfreien Stählen, insbesondere aber in Prozess- und Produktionsanlagen, die mit Restwasser und/oder Reinstdampf betriebenen werden, insbesondere bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 40°C bis 90°C, insbesondere in einem Bereich von 50°C bis 85°C, Besagte Kontaminationen werden insbesondere durch Partikel oder Bestandteile, insbesondere durch oxidi-

sche Eisenverbindungen enthaltende Partikel oder Bestandteile verursacht, die sich von der veränderten Oberfläche ablösen und sich dann in den Prozess- und Produktionsanlagen sowie den angeschlossenen Systemen verteilen können. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dabei insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass besagte Prozesse und Produktionsanlagen mittels einer ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner enthaltenden wässrigen Reinigungslösung behandelt werden, die Veränderungen von den behandelten Oberflächen abgelöst und in Lösung gebracht werden und anschliessend zusammen mit der Reinigungslösung aus dem System entfernt werden.

[0016] Als Reduktionsmittel werden insbesondere Verbindungen eingesetzt, die ein Redoxpotential aufweisen, das ausreichend hoch ist um die Oberflächenveränderungen reduktiv aufzulösen, insbesondere aber ein Redoxpotential das ausreicht um das in den Oberflächenveränderungen oxidisch gebundene Fe(III) in lösliches Fe(II) umzuwandeln.

[0017] In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Reduktionsmittel Verbindungen eingesetzt die ein Redoxpotential im Bereich von $-0.4 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-2.0 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.5 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.5 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.6 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.2 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.7 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.0 \text{ E}^\circ/\text{V}$, aufweisen bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode gemessen in einer Konzentration von 1 mol/Liter und bei einer Temperatur von 25°C.

[0018] Alle individuellen Zahlenwerte, die in den oben genannten Bereich von $-0.4 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-2.0 \text{ E}^\circ/\text{V}$ fallen, hier aber nicht spezifisch genannt sind, sollen ebenfalls Gegenstand der vorliegende Erfindung sein.

[0019] In einer spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens kann eine salzartige reduzierende Sauerstoffverbindung, insbesondere eine salzartige reduzierende anorganische Sauerstoffverbindung, insbesondere eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen als Reduktionsmittel in der Reinigungslösung eingesetzt werden.

[0020] Als Beispiele solcher anorganischer reduzierender Schwefelsauerstoffverbindungen sind insbesondere Sulfit, Bisulfit, und Dithionit zu nennen sowie deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze.

[0021] Als Beispiele anorganischer reduzierender Stickstoffsauerstoffverbindungen sind insbesondere Nitrit zu nennen. Auch Hydrazin kann als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

[0022] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommt ein Dithionit oder Disulfit oder einer Kombination aus Dithionit und Disulfit als anorganisches Reduktionsmittel in der Reinigungslösung zur Anwendung.

[0023] Als Komplexbildner können an sich bekannte, handelsübliche Verbindungen eingesetzt werden, die in der Lage sind Eisenionen, insbesondere Eisen(II) Ionen, in Lösung zu komplexierten und darüber hinaus inert sind

gegenüber der Wirkung des in der Reinigungslösung enthaltenen Reduktionsmittels oder aber eine ausreichend hohe Kurzzeitstabilität gegenüber besagtem Reduktionsmittel aufweisen, sodass sie ihre Funktion als Komplexbildner für den für die Reinigung notwendigen Zeitraum wahrnehmen können.

[0024] Beispiele solcher Komplexbildner, die in einer spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens Anwendung finden können, sind Säuren ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Hydroxysäuren, Carbonsäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäuren oder eines ihrer Salze.

[0025] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens handelt es sich bei besagter Phosphonsäure um eine Hydroxyalkanphosphonsäure, insbesondere aber um eine 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP)- oder um eine Alkylphosphonsäure, insbesondere aber um eine Alkylphosphonsäure ausgewählt aus der Gruppe der Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), der Hexamethylenaminotetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und der Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) oder um eines ihrer Salze.

[0026] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens handelt es sich bei besagter Iminosuccinylsäure um eine Iminodisuccinylsäure oder um eines ihrer Salze.

[0027] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens kommt insbesondere eine Essigsäure ausgewählt aus der Gruppe der Di-, Tri- und Tetraessigsäuren zum Einsatz, insbesondere aber eine Isorin-N,N-diessigsäure (ISDA), Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), Nitrioltriessigsäure (NTA) oder eines ihrer Salze.

[0028] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens handelt es sich bei besagter Carbonsäuren um eine Aminocarbonsäure oder um eine Phosphonocarbonsäure, insbesondere eine Phosphonotricarbonsäure wie z.B. eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder um eines ihrer Salze.

[0029] Bei den Salzen, die in den zuvor beschriebenen Reinigungslösungen Verwendung finden können, handelt es sich in erster Linie um die Alkalisalze der dort genannten Säuren, insbesondere um deren Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze, insbesondere aber um deren Natrium und Kaliumsalze.

[0030] Weiterhin können in dem erfindungsgemässen Verfahren Natriumcitrat oder Ethanoldiglycin als Komplexbildner eingesetzt werden.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens kann besagte wässrige Reinigungslösung zusätzlich weitere Bestandteile enthalten ausgewählt aus der Gruppe der Puffersalze, Netzmitteln, Stabilisatoren und/oder weiterer Reduktionsmittel, die gelöst, emulgiert oder als suspendierte Feststoffe eingebracht vorliegen können.

[0032] Eine weitere spezifische Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel und der Komplexbildner in der Reinigungslösung jeweils in einem Konzentrationsbereich von 0,025 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,05 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,25 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% vorliegen.

[0033] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens liegt das Reduktionsmittel und Komplexbildner in der Reinigungslösung in einem Konzentrationsverhältnis von 6% Reduktionsmittel / 10% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 5% Reduktionsmittel / 8% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 3% Reduktionsmittel / 5% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 1,5% Reduktionsmittel / 2,5% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0,6% Reduktionsmittel / 1% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0,5% Reduktionsmittel / 0,8% Komplexbildner insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0,3% Reduktionsmittel / 0,5% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0,15% Reduktionsmittel / 0,25% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0,1% Reduktionsmittel / 0,2% Komplexbildner.

[0034] Alle individuellen Zahlenwerte, die in die oben definierten Bereiche fallen, hier aber nicht spezifisch genannt sind, sollen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sein.

[0035] Eine weitere spezifische Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der oxidische Eisenverbindungen enthaltenden Beläge und Ablagerungen auf rostfreien metallischen Oberflächen, insbesondere auf Oberflächen rostfreier Stähle in einem Temperaturbereich von etwa 20°C bis etwa 98°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 40°C bis etwa 90°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 50°C bis etwa 80°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 60°C bis etwa 85°C, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 70°C bis etwa 80°C durchgeführt wird.

[0036] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Behandlung der Edelmetalloberfläche bei einem pH Wert von etwa 4,0 bis etwa 10,0, insbesondere von etwa 4,5 bis etwa 9,5, insbesondere von etwa 6,0 bis etwa 8,0, insbesondere von etwa 6,5 bis etwa 7,5 durchgeführt.

[0037] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform ist das erfindungsgemässe Verfahren so ausgelegt,

dass die rostfreien metallischen Oberflächen, insbesondere die Oberflächen rostfreier Stähle, je nach Stärke und Umfang der Ablagerungen, für einen Zeitraum von etwa 30 Minuten bis 12 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 60 Minuten bis 8 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 1,5 bis 6 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 2 bis 5 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 3 bis 4 Stunden, insbesondere für einen Zeitraum von 1,5 bis 2 Stunden mit der wässrigen Reinigungslösung in Kontakt bleiben.

[0038] Alle individuellen Zahlenwerte, die in die oben definierten Bereiche fallen, hier aber nicht spezifisch genannt sind, sollen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sein.

[0039] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens befinden sich die zu reinigenden rostfreien metallischen Oberflächen in Prozess- und/oder Produktionsanlagen, insbesondere in Prozess- und/oder Produktionsanlagen, die mit Reinstwasser und/oder Reinstdampf, insbesondere mit heissem Reinstwasser und/oder Reinstdampf bei Temperaturen von mehr als 60°C; betrieben werden.

[0040] Ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist eine Reinigungslösung zur Anwendung in dem erfindungsgemässen Verfahren, das die hierin zuvor offenbarte Zusammensetzung aufweist.

[0041] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt für die Verwendung der Singularformen "ein", "eine" und "der", "die", "das", dass auch Mehrzahlaspekte mit umfasst sind, es sei denn, dass aus dem Gesamtkontext eine andere Interpretation zwingend ist. Sofern daher beispielsweise Bezug genommen wird auf "eine Verbindung", "ein Reduktionsmittel", "ein Komplexbildner", etc, so schliesst dies die Verwendung von zwei oder mehreren Verbindungen, zwei oder mehreren Reduktionsmitteln, zwei oder mehreren Komplexbildnern, etc mit ein.

[0042] Unter "Oberflächenveränderungen" soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der allgemeinsten Ausgestaltung jede strukturelle Veränderung rostfreier metallischer Oberflächen, insbesondere aber rostfreier Stähle verstanden werden, die auf Veränderungen der Passivschicht besagter Oberflächen basieren, wodurch sich neue eisenoxidreiche Schichten auf der metallischen Oberfläche aufbauen können, die im Gegensatz zu einer intakten Passivschicht in der Regel mit farblichen Veränderungen einhergehen.

[0043] In einer spezifischeren Ausgestaltung soll insbesondere im Zusammenhang mit rostfreien Cr/Ni Stählen unter dem Begriff "Oberflächenveränderungen" strukturelle Veränderungen der chromoxidreichen Passivschicht der metallischen Oberfläche verstanden werden, die darauf beruhen, dass sich das Cr/Fe Verhältnis zu ungunsten des Chrom-Anteiles reduziert, wodurch das Eisen eine neue zusätzliche eisenoxidreiche Schicht aufbauen kann.

[0044] Diese neue eisenoxidreiche Oberfläche ist im Gegensatz zu einer intakten Passivschicht in der Regel durch farbliche Veränderungen visuell gut erkennbar wo-

bei das Farbspektrum von Gelb, Orange, Rot, Beige, Braun, grau bis hin zu Schwarz reicht, teilweise aber auch erst nach mechanischem Abwaschen sichtbar.

[0045] Unter "oxidischem Eisen" oder "oxidischen Eisenverbindungen" sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Eisen(III)-oxide, Eisen(II, III)-oxide und Eisen(II)-oxide verstanden werden, wie z.B. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO sowie Eisenhydroxide oder Eisen(III)-oxidhydrate. Bei letzteren handelt es sich um eine Gruppe von Stoffen, die sich vom Eisen(III)-oxid ableiten lassen und eine unterschiedliche Hydratation aufweisen. Beispielhaft genannt seien an dieser Stelle $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

[0046] Die vorliegende Erfindung basiert auf der überraschenden Erkenntnis, dass es möglich ist durch die kombinierte Verwendung von als Reduktionsmittel bzw als Komplexbildner fungierenden Verbindungen in einer wässrigen Reinigungslösung Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien zu entfernen. Bei besagten Oberflächenveränderungen handelt es sich insbesondere um oxidische Eisenverbindungen, die sich auf metallischen Oberflächen, insbesondere auf metallischen Oberflächen aus rostfreien Materialien ausbilden. Bei besagten rostfreien Materialien handelt es sich z.B. um rostfreie Stähle, insbesondere um rostfreie Stähle mit einer Cr-Ni Stahlgüte, insbesondere einer Cr-Ni-Mo Stahlgüte, die aufgrund des Molybdän-Gehaltes eine gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen sowie verbesserte mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen im Verhältnis zu anderen Stahlgüten ohne Molybdän.

[0047] Rostfreie Stähle dieser Stahlgüte, insbesondere aber CrNiMo Stähle der Güteklassen AISI 316L, AISI 316Ti oder AISI 904L finden in erster Linie Anwendung im: Apparatebau für die chemische Industrie und die Textilveredelung, die Lebensmittelverarbeitende Industrie sowie Transport- und Lagerbehälter für aggressive Medien, Papiermassenanlagen, Geräte für Photoentwicklung, usw.

[0048] Bei den auf besagten rostfreien metallischen Materialien auftretenden Oberflächenveränderungen handelt es sich in erster Linie um Niederschläge oxidischer Eisenverbindungen, die in Form feiner rot-brauner Partikel aus Eisenoxid oder Eisenhydroxid auftreten können oder aber in Form anhaftender Beläge oder Ablagerungen, wobei das in besagten Partikeln, Belägen oder Ablagerungen vorhandene oxidische Eisen in der Regel als schwer lösliches dreiwertiges Fe(III) vorliegt. Im Gegensatz zu den in einer pulverförmigen Konsistenz vorliegenden partikulärer Oberflächenveränderungen, die sich leicht mechanisch, z.B durch Abwaschen entfernen lassen, handelt es sich bei den zuvor genannten Belägen und Ablagerungen um dauerhaft anhaftende Oberflächenveränderungen, die nicht mehr mechanisch entfernt werden können. Diese so neu entstehenden Oberflächenschichten können ein Farbspektrum von Gelb, Blau, Rot, Braun bis Schwarz aufweisen.

[0049] Zu den zuvor genannten Oberflächenverände-

rungen gehören auch die unter dem Schlagwort "Rouging" bekannten oxidische Eisenverbindungen enthaltenden Beläge und Ablagerungen auf rostfreien metallischen Oberflächen, insbesondere auf Oberflächen rostfreier Stähle, wie z.B. CrNi oder CrNiMo Stählen, insbesondere auf rostfreien Oberflächen aus CrNiMo Stählen der Güteklasse AISI 316L, AISI 316Ti oder AISI 904L, wie sie in Produktion- und Prozessanlagen und -systemen zu finden sind, die insbesondere in der pharmazeutischen und Lebensmittelverarbeitenden Industrie Verwendung finden. In den zur Entfernung dieser Oberflächenveränderungen einsetzbaren Reinigungsmitteln kommen erfindungsgemäss Reduktionsmittel, insbesondere anorganische Reduktionsmittel zum Einsatz, die in neutraler wässriger Lösung über ein grosses Aufschlussvermögen gegenüber oxidischen Eisenverbindungen, insbesondere gegenüber oxidischen Eisenverbindungen aus schwerlöslichen oxidischen dreiwertigen Fe(III) verfügen.

[0050] Generell lassen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen als Reduktionsmittel einsetzen, die in der Lage sind die in den zuvor beschriebenen Oberflächenveränderungen vorliegenden mehrwertigen unlöslichen oxidischen Metalle, insbesondere aber oxidisches dreiwertiges Fe(III), in leichter lösliche Formen wie z.B. Fe(II) umzuwandeln, soweit derartige Verbindungen im jeweiligen Fall unter Beachtung wasserrechtlicher Vorschriften einsetzbar sind. Besagte Reduktionsmittel weisen insbesondere ein Redoxpotential auf, das in einem Bereich zwischen etwa $-0.4 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-2.0 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.5 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.5 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.6 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.2 \text{ E}^\circ/\text{V}$, insbesondere von $-0.7 \text{ E}^\circ/\text{V}$ bis $-1.0 \text{ E}^\circ/\text{V}$, liegt, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode gemessen in einer Konzentration von 1 mol/Liter und bei einer Temperatur von 25°C .

[0051] In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen als anorganische Reduktionsmittel insbesondere aber salzartige, reduzierende anorganische Sauerstoffverbindung einschliesslich, ohne aber darauf beschränkt zu sein, reduzierende Sauerstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen zur Anwendung.

[0052] in einer weiteren spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Reduktionsmittel insbesondere reduzierende Schwefelsauerstoffverbindungen eingesetzt, wie z.B. Dithionit und/oder Disulfit und/oder Sulfit und/oder Bisulfit und/oder Thiosulfat. Die überwiegend Fe (III)-haltigen Beläge/Ablagerungen werden unter Reduktion des Fe (III) in das leichter komplexierbare Fe (II) überführt und so aufgelöst und/oder in farblose Krusten umgewandelt, die leichter abgesprengt werden als die ursprünglichen Beläge/Ablagerungen.

[0053] Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass insbesondere Dithionit und Disulfit (Pyrosulfit) oder Mischungen diese Verbindungen in neutraler wässriger Lösung über ein grosses Aufschlussver-

mögen gegenüber oxidischen Eisenverbindungen verfügen.

[0054] Dithionitlösungen und Disulfitlösungen bzw. Mischungen dieser Lösungen sind somit ähnlich wirksam wie Mischungen aus Salzsäure und Inhibitoren oder anderen anorganischen oder organischen Säuren. Aufgrund der pH-neutralen Anwendungsmöglichkeit und ihres reduzierenden Charakters sind die erfindungsgemässen Mittel Jedoch auch für die Behandlung von rostfreien Stählen uneingeschränkt einsetzbar. Beläge aus oxidischen Eisenverbindungen werden damit durch die erfindungsgemässen Mittel schonend von Metalloberflächen aus rostfreiem Stahl, wie sie. B. in Prozess- und Produktionsanlagen einschliesslich Leitungen oder Behälteroberflächen vorliegen, entfernt, womit sich deren Lebensdauer und deren Funktion deutlich steigern lässt.

[0055] Dies betrifft insbesondere auch die Oberflächen nicht-metallischer Bestandteile besagter Prozess- und Produktionsanlagen, wie z.B. Ventile, Dichtungen, etc, die aufgrund von Verschleppungen ebenfalls Ablagerungen aus oxidischen Eisenverbindungen aufweisen können.

[0056] Weiterhin sind die Gefahren beim Transport und der Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungslösung oder deren Bestandteile deutlich niedriger als bei der Verwendung von Salzsäure und/oder anderen anorganischen oder organischen Säuren. Das bei der Reaktion mit den oxidischen Eisenverbindungen final entstehende Sulfat ist toxikologisch und ökologisch unproblematisch. Als technische Chemikalie sind Dithionit und Pyrosulfit, u.a. als Natriumdithionit bzw. als Natriumdisulfit (Natriumpyrosulfit), kostengünstig zu erwerben und damit wirtschaftlich in der Anwendung.

[0057] Als mögliche Austauschstoffe für die reduzierenden Schwefelsauerstoffverbindungen Dithionit und Disulfit bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens sind ferner auch Salze von reduzierenden sauren Stickstoffsauerstoffverbindungen, z. B. Nitrit, oder reduzierenden sauren Phosphorsauerstoffverbindungen, z. B. Phosphite oder Hypophosphite, zu nennen. Auch Hydrazin kann als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

[0058] Es hat sich ferner gezeigt, dass die Wirkung des Reduktionsmittels, d.h. insbesondere des Dithionits/Disulfits, im Sinne einer Entfernung der eisenoxidischen Beläge/Ablagerungen verbessert wird, wenn der Reinigungslösung ausserdem ein oder mehrere Komplexbildner zugesetzt werden.

[0059] Die Erfindung betrifft somit ferner die Verwendung bestimmter, an sich bekannter Komplexbildner, die in der Lage sind Komplexe mit höher-valenten Metallionen zu bilden, insbesondere aber mit Fe(III) und insbesondere Fe(II).

[0060] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Komplexbildner sollten darüber hinaus inert sein gegenüber der reduzierenden Wirkung der in der Behandlungslösung vorliegenden Reduktionsmittel unter den dort vorherrschenden Bedingungen oder aber

eine Kurzzeitstabilität gegenüber besagten Reduktionsmitteln aufweisen, die ausreichend ist um für den Zeitraum der Behandlung die volle Funktionsfähigkeit besagter Komplexbildner zu garantieren.

[0061] Es kann daher vorteilhaft sein, den Komplexbildner erst zeitversetzt zum Reduktionsmittel der Reinigungslösung beizumischen und zwar zu einem Zeitpunkt wenn bereits ein Teil der oxidisch gebundenen Metalle durch das Reduktionsmittel aus den Oberflächenveränderungen herausgelöst und in ein für den Komplexbildner geeignete Form überführt wurde.

[0062] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher der Komplexbildner der Reinigungslösung zeitversetzt beigemischt, nachdem die Behandlung bereits begonnen hat, insbesondere aber mindestens 10 min, vorzugsweise mindestens 20 min, vorzugsweise mindestens 30 min und bis zu 1 Stunde nach Behandlungsbeginn.

[0063] Alternativ kann auch der Komplexbildner, nachdem er verbraucht oder durch die Wirkung des Reduktionsmittel in seiner Wirkung beeinträchtigt ist, durch Zugabe von frischem Komplexbildner im Verlaufe des Reinigungsverfahrens ersetzt werden.

[0064] Als Komplexbildner, die für eine Verwendung im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet sind können hier beispielhaft Verbindungen genannt werden, welche Phosphonsäuregruppen, ggf. in Salzform, aufweisen wie z.B. Hydroxyalkanphosphorsäure oder eines ihrer Salze, insbesondere aber 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder eine Alkylphosphonsäure, insbesondere aber Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Hexamethylenaminotetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) oder Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder Succinylsäuregruppen, ggf. in Salzform, aufweisen wie z.B. iminosuccinylsäure, insbesondere aber Iminodisuccinylsäure.

[0065] Die an sich bekannten Komplexbildner vom Phosphonsäuretyp haben bei ihrer Verwendung zur Entfernung von Belägen und Ablagerungen auf rostfreien Oberflächen in pharmazeutischen, Lebensmittel- und biotechnologischen Anlagen den Vorteil, dass sie toxisch unbedenklich sind.

[0066] Weitere Beispiele von Verbindungen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Komplexbildner eingesetzt werden können, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein, betreffen Verbindungen vom Hydroxy (poly)carbonsäuretyp, insbesondere Hydroxypolycarbonsäuren mit 2-4 Carboxylgruppen wie z.B. Zitronensäure, Weinsäure oder Apfelsäure oder eines ihrer Salze.

[0067] Ebenfalls Verwendung finden können Verbindungen vom Essigsäuretyp, insbesondere aber Di-, Tri- oder Tetraessigsäuren wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, ggf. in Salzform, oder Nitrilotriessigsäure, ggf. in Salzform.

[0068] Durch die Anwesenheit der Komplexbildner wird verhindert, dass die Umsetzung des oxidischen Ei-

sens mit dem Reduktionsmittel zur Ausbildung von Krusten führt. Es zeigte sich dabei, dass die Komplexbildner den Ablöseprozess der Bestandteile des oxidischen Eisens von der rostfreien Metalloberfläche deutlich verbessern. Vorzugsweise wird daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Reinigungslösung eingesetzt, die eine Kombination von Reduktionsmittel und Komplexbildner enthält.

[0069] Das erfindungsgemässe Verfahren wird in einem pH Bereich von etwa 4.0 bis etwa 10.0, insbesondere von etwa 4.5 bis etwa 9.5, insbesondere von etwa 6.0 bis etwa 8.0, insbesondere von etwa 6.5 bis etwa 7.5 durchgeführt.

[0070] Um den pH-Wert der Reinigungslösung im gewünschten Bereich konstant zu halten, werden der Reinigungslösung in der Regel ausserdem Puffer zugesetzt, und zwar insbesondere Puffer auf der Basis unbedenklicher Salze von schwachen Mineralsäuren. Geeignete Puffersysteme zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts können einschlägigen chemischen Nachschlagwerken entnommen werden. Für die Einstellung eines neutralen pH-Werts ist insbesondere das System Hydrogencarbonat/Kohlensäure gut geeignet. Andere Puffersysteme können jedoch ebenfalls eingesetzt werden.

[0071] Es hat sich ferner gezeigt, dass die Wirkung einer wässrigen Behandlungslösung enthaltend ein Reduktionsmittel, d.h. insbesondere Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit und Disulfit, und einen Komplexbildner, d.h. insbesondere Verbindungen vom Phosphonat- und/oder Succinat-Typ, im Sinne einer schonenden Entfernung der eisenoxidischen Beläge/Ablagerungen von rostfreien metallischen Oberfläche verbessert wird, wenn der Reinigungslösung ausserdem Carbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, wie z.B. Oxalsäure und/oder deren Salze. Die zusätzliche Verwendung solcher Carbonsäuren und/oder deren Salzen verstärken die Entfernung oxidischer Eisenverbindungen auf den zu behandelnden rostfreien Oberflächen, indem diese Carbonsäuren und oder Carbonate sowohl komplexierende als reduzierende Wirkungen entfalten können.

[0072] Die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens benötigten chemischen Komponenten können in einer beliebigen geeigneten Form in die wässrige Reinigungslösung eingebracht werden, d.h. als getrennte oder vorgemischte Feststoffe, als Lösungen und Konzentrate oder als Pasten oder Gele. Die Zubereitung der Reinigungslösung kann vor deren inkontaktbringen mit den zu behandelnden Ablagerungen erfolgen, die Reinigungslösung kann jedoch auch in situ in den zu behandelnden Einrichtungen, z.B. in einem Produktionsbehälter oder in einem Leitungssystem, zubereitet werden, indem die einzelnen Bestandteile zu unterschiedlichen Zeitpunkten zugegeben werden.

[0073] Diese Alternativa ist dann zu berücksichtigen, wenn eine zweistufige Verfahrensführung vorgesehen ist, wobei in einer ersten Stufe, der Reduktionsstufe, eine Behandlung der Oberflächenveränderungen mit einer

das Reduktionsmittel enthaltenden ersten Reinigungslösung I und in einer sich daran anschließenden zweiten Stufe, einer Komplexierungsstufe, eine Behandlung mit einer zweiten Reinigungslösung II erfolgt, welche einen Komplexbildner enthält, der in der Lage ist mit zweiwertigen Eisen-Ionen eine lösliche Komplexverbindung einzugehen. Alternativ kann der Komplexbildner auch direkt oder zeitversetzt in situ der Reinigungslösung I zugegeben werden.

[0074] Das Reduktionsmittel und der Komplexbildner können, wie angegeben, der Reinigungslösung vorab oder aber in situ beigemischt werden, wobei diese jeweils in einem Konzentrationsbereich von 0,025 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,05 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,25 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% in der Reinigungslösung vorliegen.

[0075] Es hat sich gezeigt, dass besonders gute Reinigungsleistungen erreicht werden können, wenn Reduktionsmittel und Komplexbildner in folgendem Konzentrationverhältnis in der Reinigungslösung vorliegen:

[0076] 6% Reduktionsmittel / 10% Komplexbildner, insbesondere 5% Reduktionsmittel / 8% Komplexbildner, insbesondere 3% Reduktionsmittel / 5% Komplexbildner, insbesondere 1,5% Reduktionsmittel / 2,5% Komplexbildner, insbesondere 0,6% Reduktionsmittel / 1% Komplexbildner, insbesondere 0,5% Reduktionsmittel / 0,8% Komplexbildner insbesondere 0,3% Reduktionsmittel / 0,5% Komplexbildner, insbesondere 0,15% Reduktionsmittel / 0,25% Komplexbildner, insbesondere 0,1% Reduktionsmittel / 0,2% Komplexbildner.

[0077] In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zur Reinigung von Prozess- und Produktionsanlagen die zu reinigenden Behälter und Vorrichtungen mit der erfindungsgemässen Reinigungslösung gefüllt und der pH-Wert in einem Bereich von pH 4,0 bis pH 8,0, insbesondere in einem Bereich von pH 6,0 bis pH 8,0 eingestellt. Man lässt dann die Reinigungslösung bei einer Temperatur von 50°C bis 95°C, insbesondere von 60°C bis 90°C, insbesondere von 70°C bis 85°C für einen Zeitraum von 1,0 h bis 5 h, insbesondere von 1,5 h bis 3,0 h lang auf die zu reinigenden Oberflächen einwirken. Die Reinigungslösung kann dabei z.B. unter Verwendung der in den Behältnissen vorhandenen Rühr- oder Strömungseinrichtungen oder durch Einsatz externer Zirkulationspumpen durch das System bewegt werden, wobei langsame Fließgeschwindigkeiten bevorzugt sind.

[0078] Durch periodische Entnahme von Proben aus der Reinigungslösung lässt sich mit Hilfe an sich bekannter Verfahren überprüfen, ob das Reduktionsmittel noch in einer wirksamen Konzentration vorliegt. So kann bei-

spielsweise durch Verwendung einer Methylenblaulösung einfach überprüft werden, ob noch ausreichende Mengen an Reduktionsmittel in der Reinigungslösung vorliegen. Ist dies der Fall, so kommt es zu einer gut sichtbaren Entfärbung der Methylenblaulösung, Ist dagegen die Konzentration an Reduktionsmittel suboptimal, so wird das Methylenblau nicht entfärbt und es muss gegebenenfalls Reduktionsmittel zugesetzt werden.

[0079] Der Endpunkt eines Reinigungsprozesses kann mittels Eisengehaltsmessungen (z.B. kolorimetrisch) bestimmt werden. Erreicht der Eisengehalt in der Reinigungslösung nach einer bestimmten Einwirkzeit einen stabilen Wert, kann der Reinigungsprozess beendet werden.

[0080] Dazu wird zunächst die Reinigungslösung entfernt und die gereinigten Behälter und Vorrichtungen anschliessend mit Wasser reingespült.

[0081] Wenn die Beläge/Ablagerungen von Einzelteilen, z. B. einzelne Rohrstücke oder Armaturen, entfernt werden sollen, die der Anlage oder Einrichtung entnommen werden können, kann des erfindungsgemässe Verfahren auch so durchgeführt werden, dass man die von den Belägen/Ablagerungen zu befreienden, ausmontierten Teile in ein Bad einer erfindungsgemässen Reinigungslösung legt.

BEISPIEL

[0082] Beispiele, die die Wirkungen des erfindungsgemässen Verfahrens am Beispiel von Belägen/Ablagerungen aus oxidischen Eisenverbindungen (Rouging) auf der Oberfläche von rostfreien Stählen beschreiben, sind im folgenden näher beschrieben.

Beispiel 1 :

[0083] Verwendete Substanzen bzw. Agenzien: Verwendet werden Musterplättchen von Rohren aus rostfreiem Stahl (AISI 316L), welche aus einem pharmazeutischen Rohrleitungssystem für die Verteilung von heissem Reinstwasser (WFI) stammen und mit einer starken oxidischen Eisenschicht (Rouging) beaufschlagt sind.

[0084] Die oxidische Eisenschicht (Rouging) setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe (III)-Verbindungen zusammen.

[0085] Zum Entfernen des Rouging von der Metalloberfläche wird eine frisch angesetzte 3% ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 5% Phosphonobutantricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na4), 3% Tetranatriumiminodisuccinat und 1 % eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

[0086] Versuchsdurchführung: Ein Musterplättchen einer Grösse von 4 x 5 cm wird in 500 ml der oben genannten Dithionitlösung Lösung gegeben. Die Lösung (pH-Wert(Anfang) ca. 8) wird bei 60 - 80°C 4 h lang bei geringer Drehzahl gerührt. Nach der Einwirkzeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt

hin analysiert.

[0087] Ergebnis: Die oxidische Eisenschicht (Rouging) hat sich stark reduziert. Es bleibt nur noch ein schwacher Restbelag übrig. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach 4 h Einwirkzeit 4,2 mg/L Eisen. Der pH Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 7.

[0088] Eine weitere Verbesserung des Ergebnisses lässt sich dadurch erreichen, dass der oben genannter Dithionitlösung ca. 0,5 % Kaliumoxalat zugegeben wird.

[0089] Vergleich zu dem bisher angewendeten Verfahren: Eine Reaktionslösung, die 15% Phosphorsäure und 2% Citronensäure enthält und einen pH-Wert von < 1 aufweist, zeigt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (wie Reaktionszeit und -temperatur) keine wesentliche Veränderung des Belages auf der Oberfläche. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach 4 h Einwirkzeit 0,7 mg/L Eisen.

Beispiel 2 :

[0090] Verwendete Substanzen bzw. Agenzien: Verwendet werden kurze Rohrabchnitte von Rohren aus rostfreiem Stahl (AISI 316L), welche aus einem pharmazeutischen Rohrleitungssystem für die Verteilung von heissem Reinstwasser (WFI) stammen und mit einer starken oxidischen Eisenschicht (Rouging) beaufschlagt sind.

[0091] Die oxidische Eisenschicht (Rouging) setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe (III)-Verbindungen zusammen.

[0092] Zum Entfernen des Rouging von der Metalloberfläche wird eine frisch angesetzte 0,5% ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 1% Phosphonobutantricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na4), 0,5 % Tetranatriumiminodisuccinat, 0,1 % Kaliumoxalat und 0,2 % eines Natriumhydrogencarbonat-/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

[0093] Versuchsdurchführung: Ein Rohrstück mit einer Breite von 5 cm und einem Durchmesser von 7 cm wird in 250 ml der oben genannten Dithionitlösung Lösung gegeben. Die Lösung (pH-Wert(Anfang) ca. 7,5) wird bei 70°C 5 h lang bei geringer Drehzahl gerührt. Nach der Einwirkzeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt hin analysiert.

[0094] Ergebnis: Die oxidische Eisenschicht (Rouging) hat sich stark reduziert. Es bleibt nur noch ein schwacher Rostbelag in Form eines schwarzen Abriebes (Fe (II/III)-Verbindungen) übrig. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach 5 h Einwirkzeit 21,4 mg/L Eisen. Der pH Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 6,5.

Beispiel 3 :

[0095] Verwendete Substanzen bzw. Agenzien: Verwendet wird ein 300 Liter Ansatzbehälter aus rostfreiem Stahl (AISI 316L), welcher in der pharmazeutischen Produktion eingesetzt wird und mit einer oxidischen Eisen-

schicht (Rouging) beaufschlagt ist. Diese Schicht ist mit einem weissen Wischtuch abreibbar und verfärbt dieses nach dem Abwaschen des Belages stark rot.

[0096] Die oxidische Eisenschicht (Rouging) setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe (III)-Verbindungen zusammen.

[0097] Zum Entfernen des Rouging von der Behälteroberfläche wird eine frisch angesetzte 0,25 % ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 0,5% Phosphonobutantricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na4), 0,25 % Tetranatriumiminodisuccinat, 0,05 % Kaliumoxalat und 0,1 % eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

[0098] Versuchsdurchführung: Der Ansatzbehälter wird mit 300 Liter der oben genannten Dithionitlösung komplett gefüllt. Die Lösung (pH-Wert(Anfang) ca. 7,5) wird bei 75°C 1,5 h lang einwirken gelassen. Die Reinigungslösung wird über eine Zirkulationspumpe zirkuliert. Nach der Einwirkzeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt hin analysiert. Der Behälter wird anschliessend mit Wasser reingspült und eine Wischprobe mit einem weissen Wischtuch durchgeführt.

[0099] Ergebnis: Die oxidische Eisenschicht (Rouging) ist vollständig entfernt. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach der Einwirkzeit 0,65 mg/L Eisen. Der pH Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 7,0. Das Wischtuch bleibt nach dem Abmischen der Behälteroberfläche vollständig weiss.

[0100] Das Vorliegen einer wirksamen Dithionitkonzentration kann durch die Entfärbung einer Methylenblaulösung einfach überprüft werden. Ist zu wenig Dithionit in der Lösung, so wird das Methylenblau nicht entfärbt. Damit eignet sich Methylenblau zur Verfolgung des Reinigungsprozesses (Derougingprozesses) in dem man eine abgepumpt Teilmenge in regelmässigen Abständen testet.

[0101] Der Endpunkt eines Reinigungsprozesses (Derougingprozesses) kann mittels Eisengehaltsmessungen (z.B. kolorimetrisch) bestimmt werden. Erreicht der Eisengehalt in der Reinigungslösung nach einer bestimmten Einwirkzeit einen stabilen Wert, kann der Reinigungsprozess beendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Oberflächenveränderungen, insbesondere von auf oxidischen Eisenverbindungen beruhenden Oberflächenveränderungen, auf rostfreien metallischen Materialien, **dadurch gekennzeichnet, dass** man besagte Oberflächen mit einer wässrigen Lösung enthaltend ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner behandelt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei besagten rostfreien Materialien um rostfreie Stähle, insbesondere um rost-

freie Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/- Nickel/Molybdän Stähle handelt.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei besagten oxidischen Eisenverbindungen um oxidisch gebundenes Fe(III) handelt. 5
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Verbindung als Reduktionsmittel eingesetzt wird, die ein Redoxpotential aufweist, das ausreichend hoch ist um die Oberflächenveränderungen reaktiv aufzulösen, insbesondere aber ein Redoxpotential das ausreicht um das in Fe(III)-haltigen Oberflächenveränderungen oxidisch gebundene Fe(III) in lösliches Fe(II) umzuwandeln. 10 15
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine salzartige reduzierende Sauerstoffverbindung als Reduktionsmittel eingesetzt wird, insbesondere eine reduzierende Sauerstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen. 20 25
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet dass** es sich bei besagter reduzierender Schwefelsauerstoffverbindung um Dithionit oder Disulfit handelt. 30
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Säure ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Hydroxysäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäure oder eines ihrer Salze als Komplexbildner eingesetzt wird, insbesondere eine Phosphonsäure ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyalkan- und Alkylphosphonsäuren, insbesondere eine 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), eine Amino-tri(methylenphosphonsäure) (ATMP), eine Hexamethylen-diaminotetra (methylenphosphonsäure) (HDTMP) eine Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) oder eines ihrer Salze, oder eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder eines ihrer Salze. 35 40 45
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei besagter Iminosuccinylsäure um eine Iminodisuccinylsäure oder eines ihrer Salze handelt. 50
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet dass** das Reduktionsmittel und der Komplexbildner, in der Behandlungslösung jeweils in einem Konzentrationsbereich Konzentrationsbereich von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,2 55

Gew.-% bis 0.8 Gew.-% vorliegt.

10. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung bei einem pH Wert von etwa 4.5 bis etwa 9.5, insbesondere von etwa 6.0 bis etwa 8.0 durchgeführt wird.
11. Verfahren zur Vermeidung von Kontaminationen von Herstellung- bzw. Prozessprodukten, die in mit Reinstwasser und/oder Reinstdampf betriebenen Prozeß- und Produktionsanlagen hergestellt werden, insbesondere in Produktionsanlagen die mit Reinstwasser und/oder Reinstdampf betrieben werden, insbesondere von Kontaminationen, die durch sich von der veränderten Oberfläche ablösende Partikel oder Bestandteile, insbesondere durch oxidische Eisenverbindungen enthaltende Partikel oder Bestandteile, verursacht werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** man besagte Oberflächen besagter Prozess- und Produktionsanlagen mittels einer ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner enthaltenden wässrigen Reinigungslösung behandelt, die Veränderungen von den behandelten Oberflächen ablöst, diese in Lösung bringt und zusammen mit der Reinigungslösung aus dem System entfernt. 25
12. Wässrige Reinigungslösung enthaltend ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner zum Entfernen von Oberflächenveränderungen, insbesondere von auf oxidischen Eisenverbindungen beruhende Oberflächenveränderungen, auf rostfreien metallischen Materialien. 30



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 300 368 A (SPAENE KG R [DE]) 9. April 2003 (2003-04-09) * Seite 2, Absatz 1-4 * * Seite 3, Absätze 8,9,11-13,15,16 * * Seite 3, Absatz 17 - Seite 4, Absatz 20 * * Ansprüche 1-3,8-11 * -----	1-7,11, 12	INV. C23F14/02 C23G1/08 C23G1/26
X	EP 1 621 521 A (SPAENE KG R [DE]) 1. Februar 2006 (2006-02-01) * Seite 2, Spalte 1, Absatz 1 - Seite 3, Spalte 3, Absatz 10 * * Seite 3, Spalte 3, Absatz 12 - Spalte 4, Absatz 18 * * Seite 4, Spalte 6, Absatz 27 - Seite 5, Spalte 7, Absatz 28 * * Seite 6, Spalte 9, Absatz 44 - Spalte 10, Absatz 48 * * Ansprüche 1-15 * -----	1-7, 10-12	
X	US 5 587 142 A (HORWITZ EARL P [US] ET AL) 24. Dezember 1996 (1996-12-24) * Spalte 1, Zeilen 25-42 * * Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 59 * * Spalte 4, Zeilen 51-67 * * Beispiele 2,3,6,7 * * Ansprüche 1,2,4,5,13-17 * -----	1-7, 10-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23F C23G C02F C11D
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 8. Juli 2008	Prüfer Handrea-Haller, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
X	US 6 310 024 B1 (GILL JASBIR S [US] ET AL) 30. Oktober 2001 (2001-10-30) * Spalte 1, Zeilen 11-23 * * Spalte 3, Zeilen 23-43 * * Spalte 3, Zeile 54 - Spalte 4, Zeile 38 * * Spalte 6, Zeile 3 - Spalte 8, Zeile 5 * * Spalte 8, Zeilen 11-60; Beispiel examples * * Ansprüche 1-8,13,14 * -----	1-5,7, 9-12		
X	US 3 077 487 A (RAMSEY WILLIAM M ET AL) 12. Februar 1963 (1963-02-12) * Spalte 23, Zeile 34 - Spalte 24, Zeile 43; Beispiel XXXVI; Tabellen III,IV * -----	1,3-5,7, 10-12 8		
Y	US 4 789 406 A (HOLDER E PAUL [US] ET AL) 6. Dezember 1988 (1988-12-06) * Spalte 1, Zeilen 18-37 * * Spalte 2, Zeile 23 - Spalte 3, Zeile 26 * * Spalte 3, Zeilen 43-50,57-67 * * Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 19 * * Spalte 5, Zeile 35 - Spalte 10 * * Beispiele 1-6; Tabelle I * * Ansprüche 1,2 * -----	1-7, 10-12		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	US 5 037 483 A (DUBIN LEONARD [US]) 6. August 1991 (1991-08-06) * Spalte 2, Zeile 6 - Spalte 3, Zeile 29 * -----	1-7, 10-12		
X	US 2 488 832 A (CARLO ROSSI) 22. November 1949 (1949-11-22) * Spalte 1, Zeilen 1-5,16-54 * * Spalte 2, Zeilen 16-41 * * Beispiele 1-9 * * Ansprüche 1-6 * -----	1,3-7, 10-12		
----- -/--				
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 8. Juli 2008	Prüfer Handrea-Haller, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 01/42148 A (SPAENE KG R [DE]; NUERNBERGER MICHAEL [DE]; NUSKO ROBERT [DE]; MAIER G) 14. Juni 2001 (2001-06-14) * Seite 1, Absätze 1,2; Ansprüche 1-9,12,13 * * Seite 10, Zeilen 25-29; Beispiel 1 * * Seite 12, Zeilen 19-24; Beispiel 2 * -----	1,3-7, 10-12	
X	US 4 082 683 A (GAESLOOT WILHELMUS GERARDUS) 4. April 1978 (1978-04-04) * Spalte 1, Zeile 4 - Spalte 2, Zeile 15 * * Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 64 * * * Beispiele I-IX * * Spalte 5, Zeilen 17-35 * -----	1-7, 10-12	
X	EP 0 313 335 A (DEARBORN CHEMICALS CO [CA] GRACE DEARBORN INC [CA]) 26. April 1989 (1989-04-26) * Seite 2, Zeilen 9-25,28,34-37 * * Seite 2 - Seite 3; Beispiele 1,2 * * Seite 4 - Seite 5; Tabellen I,II,III,IV * * * Seite 5, Zeile 56 - Seite 6, Zeile 29 * * Seite 7 - Seite 9; Tabellen V,VI,VII * * Seite 12, Zeile 40 - Seite 13, Zeile 35; Tabelle X * * Ansprüche 1-18 * ----- -/--	1-5,7, 9-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
2	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 8. Juli 2008	Prüfer Handrea-Haller, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPC FORM 1503 03.82 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 00/46423 A (BETZDEARBORN INC [US]) 10. August 2000 (2000-08-10) * Seite 1, Zeilen 5-10 * * Seite 2, Zeilen 12-20 * * Seite 3, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 15 * * Seite 9, Zeilen 19-29 * * Seite 14, Zeilen 1-12; Tabelle 2 * * Seite 16, Zeile 16 - Seite 17, Zeile 10; Tabelle 5 * * Ansprüche 1,30-51,54-63,67-71 * -----	1-5,7, 10-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	US 3 297 580 A (PITZER EDGAR C) 10. Januar 1967 (1967-01-10) * das ganze Dokument * -----	1-5,7, 10-12	
Y	US 6 887 597 B1 (YANG BO [US] ET AL) 3. Mai 2005 (2005-05-03) * Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 54 * -----	8	
Y	WO 2004/011587 A (ECOLAB INC [US]) 5. Februar 2004 (2004-02-05) * Seite 17, Zeile 15 - Seite 18, Zeile 10 * -----	8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 8. Juli 2008	
		Prüfer Handrea-Haller, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 15 0974

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-07-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1300368	A	09-04-2003	AT 280137 T DE 20116242 U1	15-11-2004 13-02-2003
EP 1621521	A	01-02-2006	KEINE	
US 5587142	A	24-12-1996	KEINE	
US 6310024	B1	30-10-2001	KEINE	
US 3077487	A	12-02-1963	KEINE	
US 4789406	A	06-12-1988	KEINE	
US 5037483	A	06-08-1991	CA 2018153 A1	30-07-1991
US 2488832	A	22-11-1949	BE 474135 A CH 250383 A DE 885334 C FR 947892 A GB 669281 A NL 74023 C	31-08-1947 03-08-1953 15-07-1949 02-04-1952
WO 0142148	A	14-06-2001	AT 355257 T CA 2362639 A1 DK 1150923 T3 EP 1150923 A1 US 2003205536 A1	15-03-2006 14-06-2001 02-07-2007 07-11-2001 06-11-2003
US 4082683	A	04-04-1978	AT 346665 B BE 846359 A1 CA 1062999 A1 CH 624077 A5 DE 2641335 A1 FR 2324731 A1 GB 1496805 A NL 7610230 A SE 413782 B SE 7610293 A	27-11-1978 17-03-1977 25-09-1979 15-07-1981 24-03-1977 15-04-1977 05-01-1978 22-03-1977 23-06-1980 20-03-1977
EP 0313335	A	26-04-1989	AU 2393088 A CA 1311670 C DE 3886345 D1 DE 3886345 T2 ES 2060659 T3 JP 1142092 A JP 2839146 B2	27-04-1989 22-12-1992 27-01-1994 31-03-1994 01-12-1994 02-06-1989 16-12-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 15 0974

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-07-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0313335	A		NZ 226624 A	27-03-1990
			US 4810405 A	07-03-1989
			ZA 8807046 A	28-06-1989

WO 0046423	A	10-08-2000	AU 2962400 A	25-08-2000
			CA 2361606 A1	10-08-2000
			EP 1153160 A1	14-11-2001
			JP 2002536545 T	29-10-2002

US 3297580	A	10-01-1967	KEINE	

US 6887597	B1	03-05-2005	CN 1981402 A	13-06-2007
			EP 1761966 A2	14-03-2007
			JP 2007536707 T	13-12-2007
			US 2005245411 A1	03-11-2005
			WO 2005108644 A2	17-11-2005

WO 2004011587	A	05-02-2004	AU 2003247542 A1	16-02-2004
			US 2004026665 A1	12-02-2004

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82