

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

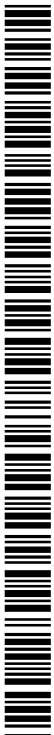


(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. August 2009 (06.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/095475 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C23G 1/26 (2006.01) C23F 14/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/051074
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
30. Januar 2009 (30.01.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08150974.7 1. Februar 2008 (01.02.2008) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** ATECO SERVICES AG [CH/CH]; Weidenweg 7, CH-4310 Rheinfelden (CH).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** VERNIER, Marc Philippe [CH/CH]; Sichternstrasse 25, CH-4410 Liestal (CH).
- (74) **Anwalt:** Vossius & Partner; Siebertstrasse 4, 81675 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



A1 (54) **Title:** USE OF AN AQUEOUS NEUTRAL CLEANING SOLUTION AND METHOD FOR REMOVING ROUGHING FROM STAINLESS STEEL SURFACES

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG EINER WÄSSRIGEN NEUTRALEN REINIGUNGSLÖSUNG UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON ROUGHINGBELÄGEN AUF ROSTFREIEN STÄHLEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for removing films and deposits from stainless surfaces, especially from stainless metal surfaces such as they are used in process stations and production units in the pharmaceutical, food and biotechnological industries, and to aqueous cleaning solutions which contain a reducing agent and at least one complexing agent for use in said method.

(57) **Zusammenfassung:** 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 biotechnologischen Industrie Verwendung finden, sowie wässrige Reinigungslösungen enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zur Anwendung in diesen Verfahren.

WO 2009/095475 A1

VERWENDUNG EINER WÄSSERIGEN NEUTRALEN REINIGUNGSLÖSUNG UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON ROUGINGBELÄGEN AUF ROSTFREIEN STÄHLEN

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Oberflächenveränderungen, die auf Oberflächen von rostfreien metallischen Materialien in Form von Belägen und Ablagerungen aus oxidischem Eisen auftreten, insbesondere auf Oberflächen 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.

Prozess-/Produktionsanlagen, die bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von pharmazeutischen Wirkstoffen, pharmazeutischen galenischen 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 basierend auf Edelstahllegierungen gefertigt. Als Beispiele seien genannt: Rührbehälter, Vorlagebehälter, Lagerbehälter, Fermenter, Trockner, Abfüllanlagen, Autoklaven, Sterilisationsbehälter, Gefriertrockner, Waschmaschinen, CIP-Anlagen, Reinstwassererzeuger, Reinstdampferzeuger, Verteilungen für die Medien (gereinigtes Wasser, Reinstwasser, Reinstdampf, Produkte) etc.

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 Veränderungen der medienberührten Oberflächen beobachten, die in der pharmazeutischen Industrie auch unter der Bezeichnung „Rouging“ bekannt sind sowie Verfrachtungen von typisch braun-roten Partikeln bis zum Endprodukt bzw. der Produktendstelle.

Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Oberflächen 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 und in der Regel Anteile von Cr, Ni

und Mo enthalten. Diese Partikel weisen in der Regel eine pulverförmige 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.

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

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.

Was die Entstehung dieser unter der Bezeichnung „Rouging“ bekannten Oberflächenveränderungen angeht, so gibt es zurzeit noch keine gesicherten wissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Nach der zur Zeit gängigen Lehrmeinung handelt es sich bei dem beobachteten Rougingphänomen um die selektive Zerstörung der chromoxidreichen Passivschicht der medienberührten Edelstahloberflächen unter Bildung einer eisenoxid-reichen Korrosionsschicht, wobei als zusätzlicher Effekt die Entstehung und Verfrachtung von Korrosionspartikeln im System auftritt.

Besagtes Rougingphänomen ist damit charakterisiert durch das Auftreten einer typischen Eisenoxid- bzw. Eisenhydroxidschicht auf der Oberfläche des Edelmateriale, wobei diese typischen Hämatit- bzw. Magnetit-schichten Cr, Ni und Mo eingelagert enthalten, was auf eine schichtweise Auflösungstendenz des Edelmateriale hindeutet. Die Rougingsschichten betragen in der Regel zwischen 0.1 – 10 µm, wobei nur die dünneren Beläge als Rougekontaminationen zu bezeichnen sind, massivere Beläge dagegen eher Rostkontaminationen entsprechen.

Es hat sich gezeigt, dass die beschriebenen Veränderungen verstärkt in Systemen auftreten, die mit Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf 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, den vorliegenden Medienverhältnissen (z.B. $\text{pH} < 7$), der Werkstoffqualität (Legierungszusammensetzung) sowie der Oberflächengüte. Je nach Betriebszeit und -bedingungen entstehen verschieden starke Beläge/Ablagerungen.

Auslöser der Rougingbildung ist offenbar eine durch die oben genannten Parameter bedingte lokale Depassivierung der Chromoxidschutzschicht der Edelstahloberflächen, ausgelöst durch den Zusammenbruch besagter Schutzschicht an diskreten Oberflächenpunkten, sowie das Fehlen einer für eine Repassivierung ausreichenden Menge an Sauerstoff.

Begünstigt wird dieser Mechanismus der lokalen Depassivierung durch die erheblich reduzierte Menge an gelöstem Sauerstoff in heissen Wässern ($\text{WFI} > 70^\circ\text{C}$ bzw. Dampf) sowie durch eine stark erhöhte Ionenlösekapazität bedingt durch die Reinheit besagter Wässer.

Die erhöhten Temperaturen führen unter anderem dazu, dass vermehrt Eisenatome an die Oberfläche diffundieren und mit dem dort vorliegenden Sauerstoff unter Oxid- und Hydroxidbildung reagieren.

Um einen störungsfreien Neuaufbau der chromoxidreichen Passivschicht zu ermöglichen sowie das Risiko einer Verschleppung von sich ablösenden Schwermetallpartikeln sowie das Risiko einer Kontamination der in den Prozess-/Produktionsanlagen hergestellten Produkte zu reduzieren, ist eine vollständige Entfernung und Beseitigung der eisenoxidreichen Rouging- bzw. Rostkontaminationsschichten erforderlich unter gleichzeitiger Schonung der Edelstahloberflächen.

Diese Beläge/Ablagerungen müssen daher periodisch abgereinigt werden unter Verwendung von mechanischen oder nasschemischen Reinigungsverfahren bzw. Kombinationen davon.

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.

Bei den nasschemischen Reinigungsverfahren sollen die Beläge/Ablagerungen chemisch abgelöst werden. Dazu werden gegenwärtig nahezu ausschliesslich Reinigungslösungen eingesetzt, die anorganische Säuren enthalten.

Reinigungsverfahren auf der Basis neutraler Reinigungslösungen, wie sie gelegentlich für die Entfernung von Rostablagerungen auf Kalt- oder Heisswasser führenden Leitungssystemen und Behältnissen aus Schwarzstählen vorgeschlagen wurden, wurden bisher für eine Anwendung bei der Entfernung von Rougingablagerungen auf medienberührten Edelstahloberflächen nicht in Betracht gezogen.

Solche neutralen Reinigungsmittel sind z.B. in der US-P 6,310,024, US-P 5,587,142, US-P 4,789,406 beschrieben für die Reinigung von Boilern, Durchlauferhitzern, etc, zur Entfernung von Rost- und/oder Kalkablagerungen.

EP 1,621,521 sowie EP 1,300,368 offenbart die Verwendung neutraler Reinigungsmittel zur Entfernung von Belägen aus Kaltwasser führenden Systemen, insbesondere Wasserversorgungseinrichtungen wie z.B. Trinkwasserbehältern.

Rougingablagerungen auf medienberührten Edelstahloberflächen von mit Reinstwasser betriebenen Prozess-/Produktionsanlagen weisen eine andere Qualität auf als die im oben genannten Stand der Technik beschriebenen Rost- und Kalkablagerungen, die auf aus Schwarzstählen gefertigten oder auf nicht-metallischen Oberflächen auftreten. In der Praxis hat sich die vollständige Beseitigung von Rougingbelägen auf Edelstahloberflächen als extrem aufwendig und schwierig erwiesen, was zu der gängigen Lehrmeinung geführt hat, dass eine Verwendung von starken und hochkonzentrierten Mineralsäuren zwingend notwendig ist, ungeachtet der bekannten zahlreichen Nachteile.

Die Verwendung von konzentrierten Mineralsäuren kann nämlich 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 Säure wie konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure können auch ihre Dämpfe massive Reizungen der Atmungsorgane hervorrufen.

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, zugegeben. 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.

Um diese Nachteile zu kompensieren, wurden in der praktischen Anwendung die bei der Rougingdekontamination verwendeten Reinigungslösungen mit spezifischen Zusätzen versehen, um die negativen Wirkungen der konzentrierten Mineralsäuren auf die Edelstahloberflächen abzumildern sowie komplexe Protokolle zur Prozessführung und -kontrolle ausgearbeitet, um eine minimale Verweildauer der Reinigungslösung auf den Edelstahloberflächen bei maximaler Reinigungswirkung zu erreichen, wie dies z.B. im „Technical Bulletin“ der Fa. Henkel (Aufsatz Nr. 26/ Rev, 00, 2003) beschrieben ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein einfaches und schonendes sowie in der Prozessführung leicht zu kontrollierendes Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf oxidischen Eisenverbindungen beruhende Rougingbelägen auf medienberührten 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 und/oder Chrom/Nickel/Molybdän Stählen der Güteklasse AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2], 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 bzw medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf 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.

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

In einer spezifischen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf oxidischen Eisenverbindungen beruhenden

Rougingbelägen auf Oberflächen, insbesondere auf medienberührten Oberflächen, aus rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf medienberührten Oberflächen von Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel und/oder Chrom/Nickel/Molybdän Stählen der Güteklasse AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2].

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf Rouging basierenden Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf medienberührten rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel Stählen der oben genannten Güteklassen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man besagte Oberflächen mit einer wässrigen Lösung enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner im neutralen pH Bereich behandelt sowie die besagte Reinigungslösungen zur Verwendung in einem solchen Verfahren.

Ebenfalls umfasst von der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Repassivierung von selektiv zerstörten chromoxidreichen Passivschichten auf Edelstahloberflächen, insbesondere auf medienberührten Edelstahloberflächen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die auf besagten Oberflächen gebildeten Rougingablagerungen, mit einer wässrigen Lösung enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner bei neutralen pH Werten behandelt und besagte Ablagerungen vollständig entfernt und anschliessend mit einer wässrigen Lösung enthaltend ein Oxidationsmittel und vorzugsweise mindestens einen Komplexbildner behandelt, welche die den rostfreien Stahl schützende Passivschicht aufzubauen vermag.

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 aus rostfreien Chrom/Nickel Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel/Molybdän Stählen, insbesondere aus rostfreien Chrom/Nickel und/oder Chrom/Nickel/Molybdän Stählen der Güteklasse AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2], vorzugsweise aber in Prozess- und Produktionsanlagen, die mit Reinstwasser bzw medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf

betrieben 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 durch Partikel oder Bestandteile, insbesondere durch oxidische 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 Prozess- und Produktionsanlagen mittels einer ein Reduktionsmittel und mindestens 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.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zum Entfernen von Rougingbelägen auf Oberflächen, insbesondere auf medienberührten Oberflächen, rostfreier Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/Nickel/Molybdän Stähle im neutralen pH Bereich, insbesondere in einem pH Bereich von etwa pH 4.5 bis etwa pH 9.0, insbesondere von etwa pH 6.0 bis etwa pH 8.0, insbesondere von etwa pH 6.5 bis etwa pH 7.5. Besagte Rougingbeläge weisen üblicherweise eine Schichtdicke zwischen 0.1 µm und 10 µm, insbesondere zwischen 0.4 µm und 0.8 µm auf.

In einer spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung ist besagter Rougingbelag zusammengesetzt aus Eisenoxid- und/oder Eisenhydroxidschichten, die Cr und/oder Ni und/oder Mo eingelagert enthalten, wobei es sich bei besagten oxidischen Eisenverbindungen um oxidisch gebundenes Eisen handelt, insbesondere um Fe(II), Fe(III) und/oder Fe(II)/Fe(III) Oxide oder Hydroxide mit Bestandteilen an Cr, Ni und/oder Mo.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung handelt es sich bei den zu reinigenden Stählen um solche der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2], wobei besagte Stähle kaltgewalzte, geschliffene, gebeizte oder elektropolierete Stähle sein können, insbesondere Stähle mit einer Oberflächenrauheit von Ra < 3.0 µm.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung handelt es sich bei den zu reinigenden Stählen um solche deren Oberflächen Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder Reinst(wasser)dampf ausgesetzt sind, wobei es sich bei besagtem Reinstwasser um

- a. gereinigtes Wasser (Aqua Purificata (AP)) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 4,3 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 4,7 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25) handelt;
- b. hochgereinigtes Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 2,1 \mu\text{S}$ bei 25°C handelt;
- c. Wasser für Injektionszwecke (Aqua ad iniectionabilia) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 1,1 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 1,3 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25) handelt;

und besagter Reinst(wasser)dampf eine Leitfähigkeit von $\leq 5,0 \mu\text{S}$ aufweist.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der erfindungsgemässen und hierin beschriebenen Verwendung enthält die Reinigungslösung mindestens 2 verschiedene Komplexbildner sowie gegebenenfalls eine zusätzliche Substanz, die sowohl komplexbildende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist, wie z.B. Oxalsäure oder eines ihrer Salze.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher eine wässrige Reinigungslösung zur Verwendung in einem Verfahren zum Entfernen von Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen rostfreier Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und/oder Chrom/Nickel/Molybdän Stähle, insbesondere von Stählen der oben genannten Güteklassen, im neutralen pH Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Reinigungslösung ein Reduktionsmittel und mindestens 2 verschiedene Komplexbildner enthält, sowie gegebenenfalls eine zusätzliche Substanz, die sowohl komplexbildende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist, wie z.B. Oxalsäure oder eines ihrer Salze.

In einer spezifischen Ausführungsform wird als Reduktionsmittel eine salzartige reduzierende Sauerstoffverbindung eingesetzt, insbesondere eine reduzierende Sauerstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen, insbesondere eine reduzierende Schwefelsauerstoffverbindung wie z.B. Dithionit oder Disulfit.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Komplexbildner eine Säure ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Hydroxysäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäuren oder eines ihrer

Salze eingesetzt, insbesondere eine Phosphonsäure ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyalkan- und Alkylenphosphonsäuren, insbesondere eine 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), eine Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), eine Hexamethylen-diaminotetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) eine Diethylentriamino-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) oder eines ihrer Salze, oder eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder eines ihrer Salze.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird als Komplexbildner eine Iminosuccinylsäure oder eines ihrer Salze eingesetzt, insbesondere aber eine Iminodisuccinylsäure oder eines ihrer Salze.

Die Konzentration von Reduktionsmittel und Komplexbildner in der erfindungsgemäss zu verwendenden Reinigungslösung liegt jeweils in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere in einem Bereich von 0,2 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%.

Eine weitere spezifische Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet die hierin beschriebene erfindungsgemässe Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zur Vermeidung von Kontaminationen von Herstellungs- bzw. Prozessprodukten, die in mit Reinstwasser bzw. medienführendem Reinstwasser oder mit Reinst(wasser)dampf betriebenen Prozess- und Produktionsanlagen hergestellt 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, im Rahmen eines Verfahrens statt, dass sich dadurch kennzeichnet, dass man besagte Oberflächen besagter Prozess- und Produktionsanlagen mittels einer ein Reduktionsmittel und mindestens 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.

Nachfolgend werden bestimmte der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe näher erläutert.

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 Reduktionsmittel, zwei oder mehreren Komplexbildnern, etc mit ein.

Unter dem Begriff „Medien“ sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung im weitesten Sinne Reinstwasser sowie unter Verwendung von Reinstwasser hergestellte Reaktions-, Nähr- und/oder sonstige medienführenden wässrigen Lösungen verstanden werden, wie sie in Prozess- und Produktionsanlagen, die bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von pharmazeutischen Wirkstoffen, pharmazeutischen galenischen Formen, biotechnologisch hergestellten Wirkstoffen, Lebensmitteln, etc., eingesetzt werden.

Unter „Reinstwasser“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung hochgereinigte Wässer zu verstehen, die eine Leitfähigkeit im Bereich von $\leq 1,0 \mu\text{S}$ und $\leq 5,0 \mu\text{S}$ aufweisen, gemessen bei einer Temperatur zwischen 20°C und 25°C . Insbesondere soll unter Reinstwasser verstanden werden:

- a. gereinigtes Wasser (Aqua Purificata (AP)) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 4,3 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 4,7 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25);
- b. hochgereinigtes Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 2,1 \mu\text{S}$ bei 25°C ;
- c. Wasser für Injektionszwecke (Aqua ad iniectionabilia) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 1,1 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 1,3 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25).

Unter „Reinstdampf“ oder „Reinst(wasser)dampf“ ist Wasserdampf zu verstehen, der u.a. für Sterilisationszwecke verwendet wird, hergestellt durch Destillation von aufbereitetem Trinkwasser mit einer Leitfähigkeit von $\leq 5,0 \mu\text{S}$ bei 25°C oder von Aqua Purificata (AP) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 2,1 \mu\text{S}$ bei 25°C oder $\leq 4,7 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25) oder von hochgereinigtem Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 2,1 \mu\text{S}$ bei 25°C oder von WFI (Water for Injection) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 1,1 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 1,3 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25), und der eine Leitfähigkeit von $\leq 5,0 \mu\text{S}$ aufweist.

Unter „Oberflächenveränderungen“ soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der allgemeinsten Ausgestaltung jede strukturelle Veränderung rostfreier metallischer Oberflächen, insbesondere aber Oberflächen rostfreier Stähle, insbesondere rostfreier Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und/oder Chrom/Nickel/Molybdän Stähle, insbesondere von Stählen der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] 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 einher gehen.

Insbesondere handelt es sich dabei um kaltgewalzte, geschliffene, gebeizte oder elektropolierte Stähle der genannten Güteklassen mit einer Oberflächenrauheit von $R_a < 3.0 \mu\text{m}$.

Rostfreie Stähle dieser Stahlgüte, insbesondere aber CrNi oder CrNiMo Stähle der Güteklassen der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] 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.

In einer spezifischeren Ausgestaltung soll insbesondere im Zusammenhang mit rostfreien Cr/Ni Stählen und/oder CrNiMo 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.

Diese neue eisenoxidreiche Oberfläche ist im Gegensatz zu einer intakten Passivschicht in der Regel durch farbliche Veränderungen visuell gut erkennbar wobei das Farbspektrum von Gelb, Orange, Rot, Beige, Braun, grau bis hin zu Schwarz reicht, teilweise aber auch erst nach mechanischem Abwischen sichtbar.

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. Beispielfhaft 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

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 partikulären Oberflächenveränderungen, die sich leicht mechanisch, z.B. durch Abwischen 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 Farbenspektrum von Gelb, Blau, Rot, Braun bis Schwarz aufweisen.

Zu den zuvor genannten Oberflächenveränderungen gehören insbesondere 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 der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2], wie sie in Produktions- und Prozessanlagen und –systemen zu finden sind, die mit Reinstwasser oder Reinstdampf betrieben werden und insbesondere in der pharmazeutischen und Lebensmittelverarbeitenden Industrie Verwendung finden.

Der Begriff „Rouging“, „Rougingbelag“, „Rougingablagerung“ wird hierin synonym verwendet. Unter „Rouging“ soll dabei eine besondere Form oxidischer Ablagerungen verstanden werden, wie sie auf Edelstahloberflächen auftreten, insbesondere auf Oberflächen aus austenitischen Edelstahllegierungen in heißen WFI-Anlagensystemen bzw. in Reisdampfsystemen, und die typischerweise aufgebaut sind aus Eisenoxid- bzw. Eisenhydroxid-dominierten Schichten, die typischerweise Cr, Ni und Mo bzw. deren Oxide eingelagert enthalten. Diese porösen und partikelbildenden eisenoxidreichen Rougingschichten, die in der Regel eine Schichtdicke zwischen 0.1 – 10 µm haben und den Charakter einer flächigen Korrosion aufweisen, treten dabei an die Stelle der ursprünglich vorhandenen chromoxidreichen, dichten und festen Passivschichten. Dabei sind nur die dünneren Beläge als Rougekontaminationen zu bezeichnen, während die ebenfalls zu beobachtenden massiveren Beläge dagegen eher Rostkontaminationen entsprechen und vom eigentlichen Rougingphänomen unabhängige, sekundäre Erscheinungen darstellen.

Die den Rougingbelag bildenden Substanzen sind in erste Linie Eisenoxide (FeO, Fe₂O₃) bzw. Eisenhydroxide, wie z.B. Fe(OH)₂ bzw. Fe(OH)₃.

Die Entstehung der typischen „Rougingbeläge“ auf Edelstahloberflächen ist eng verknüpft und damit abhängig von den verwendeten Materialien und den thermodynamischen Bedingungen, welchen diese Materialien ausgesetzt sind.

„Rouging“ tritt fast ausschliesslich 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 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] auf, und unter Bedingungen, die eine lokale Depassivierung der Chromoxidschutzschicht auf besagten Oberflächen begünstigt.

Dazu gehört, beispielsweise, das Vorliegen von Reinstwasser und/oder Reisdampf bei einer Temperatur von $>70^{\circ}\text{C}$ und einem pH Wert von <7 .

Besonders hartnäckige und schwer zu entfernende Ablagerungen treten bei Verwendung folgender Wasser- und Dampfqualitäten auf:

- a. gereinigtes Wasser (Aqua Purificata (AP)) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 4,3 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 4,7 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25);
- b. hochgereinigtes Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 2,1 \mu\text{S}$ bei 25°C ;
- c. Wasser für Injektionszwecke (Aqua ad iniectionabilia) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 1,1 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 1,3 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25);
- d. Reinst(wasser)dampf, hergestellt durch Destillation von aufbereitetem Trinkwasser mit einer Leitfähigkeit von $\leq 5,0 \mu\text{S}$ bei 25°C oder von Reinstwasser gemäss a) – c.).

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. 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 .

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 vorliegenden Erfindung sein.

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.

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

Als „Komplexbildner“ können an sich bekannte, handelsübliche Verbindungen eingesetzt werden, die in der Lage sind Eisenionen, insbesondere Eisen(II) Ionen, in Lösung zu komplexieren 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.

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.

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 vollständig 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.

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 schwerlöslichem oxidischem dreiwertigen Fe(III) verfügen.

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 E°/V bis -2.0 E°/V, insbesondere von -0.5 E°/V bis -1.5 E°/V, insbesondere von -0.6 E°/V bis -1.2 E°/V, insbesondere von -0.7 E°/V bis -1.0 E°/V, liegt, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode gemessen in einer Konzentration von 1 mol/Liter und bei einer Temperatur von 25°C.

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.

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

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.

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 Aufschlussvermögen gegenüber oxidischen Eisenverbindungen verfügen.

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 z. B. in Prozess- und Produktionsanlagen einschliesslich Leitungen oder Behälteroberflächen vorliegen, entfernt, womit sich deren Lebensdauer und deren Funktion deutlich steigern lässt.

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.

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 Chemikalien sind Dithionit und Pyrosulfit, u.a. als Natriumdithionit bzw. als Natriumdisulfit (Natriumpyrosulfit), kostengünstig zu erwerben und damit wirtschaftlich in der Anwendung.

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.

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

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.

Die Erfindung betrifft 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).

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Komplexbildner sollten darüber hinaus inert sein gegenüber der reduzierenden Wirkung der in der Reinigungslösung 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.

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.

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.

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

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.

Als Komplexbildner, die für eine Verwendung im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet sind können hier beispielhaft insbesondere Verbindungen genannt werden, welche Phosphonsäuregruppen, ggf. in Salzform, aufweisen wie z.B. Hydroxyalkanphosphonsäure oder eines ihrer Salze, insbesondere aber 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder eine Alkylphosphonsäure, insbesondere aber Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Hexamethylen-diamino-tetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) oder Diethylentriaminopenta(methylen-

phosphonsäure) (DTPMP) und/oder Verbindungen, welche Succinylsäuregruppen, ggf. in Salzform, aufweisen wie z.B. Iminosuccinylsäure, insbesondere aber Iminodisuccinylsäure.

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.

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.

Ebenfalls Verwendung finden können Verbindungen vom Essigsäuretyp, insbesondere aber Di-, Tri- oder Tetraessigsäuren, insbesondere aber eine Isorin-N,N-diessigsäure (ISDA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) oder eines ihrer Salze..

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform handelt es sich bei besagtem Komplexbildner somit um eine Carbonsäure, insbesondere um eine Aminocarbonsäure oder um eine Phosphonocarbonsäure, insbesondere eine Phosphonotricarbonsäure, insbesondere um eine Phosphonobutantricarbonsäure wie z.B. eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder um eines ihrer Salze.

Weiterhin können in dem erfindungsgemässen Verfahren Natriumcitrat oder Ethandiglycin als Komplexbildner eingesetzt werden.

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.

Durch die Anwesenheit der Komplexbildner wird verhindert, dass die Umsetzung des oxidischen Eisens 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 mindestens einem, insbesondere aber zwei oder mehr Komplexbildner enthalten, die unterschiedlichen Substanzklassen angehören sowie gegebenenfalls ein Puffer.

In einer weiteren erfindungsgemässen Ausführungsform 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.

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.

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.

Es hat sich ferner gezeigt, dass die Wirkung einer wässrigen Reinigungslösung enthaltend ein Reduktionsmittel, d.h. insbesondere Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit und Disulfit, und mindestens einen, insbesondere aber mindestens zwei, Komplexbildner, d.h. insbesondere Verbindungen vom Phosphonat- und/oder Succinat-Typ, im Sinne einer schonenden Entfernung der eisenoxidischen Beläge/Ablagerungen von rostfreien metallischen Oberflächen 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.

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.

Diese Alternative 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 mindestens 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.

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.

Es hat sich gezeigt, dass besonders gute Reinigungsleistungen erreicht werden können, wenn 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 vorliegen.

In einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Reinigungslösung eingesetzt, die ein Reduktionsmittel, wie z.B. Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit oder Disulfit oder eines ihrer Salze und mindestens

eine, vorzugsweise aber mindestens zwei komplexbildende Substanzen enthält, wie z.B. Phosphonsäure und/oder eine Verbindung, welche Succinylsäuregruppen enthält, oder eines ihrer Salze. Bei Reinigungslösungen, die mindestens zwei komplexbildende Substanzen enthalten, handelt es sich dabei vorzugsweise um chemisch unterschiedliche Substanzen.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Reinigungslösung eingesetzt, die Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit oder Disulfit oder eines ihrer Salze als anorganisches Reduktionsmittel und eine Phosphonsäure und eine Verbindung, welche Succinylsäuregruppen enthält, oder eines ihrer Salze, als Komplexbildner enthält.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform besteht die Reinigungslösung aus Dithionit oder einem seiner Salze und einer Kombination aus Phosphonsäure und Iminosuccinylsäure, oder einem ihrer Salze, sowie gegebenenfalls einem Puffer.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform besteht die Reinigungslösung aus Dithionit oder einem seiner Salze und einer Kombination aus Phosphonsäure und Iminosuccinylsäure, oder einem ihrer Salze, sowie Oxalsäure oder einem ihrer Salze sowie gegebenenfalls einem Puffer.

Bei der oben genannten Phosphonsäure handelt es sich insbesondere um eine Phosphonobutantricarbonsäure oder um eines ihrer Salze, und bei der Iminosuccinylsäure um eine Iminodisuccinylsäure oder um eines ihrer Salze.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform liegt das Reduktionsmittel und der Komplexbildner in einem Konzentrationsverhältnis von 0.7% Reduktionsmittel / 1.0% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3% Reduktionsmittel / 0.5% Komplexbildner vor, sofern die Reinigungslösung nur einen Komplexbildner enthält, bzw. in einem Konzentrationsverhältnis von 3% Reduktionsmittel / 8% Komplexbildner, insbesondere 0.5% Reduktionsmittel / 1.5% Komplexbildner, insbesondere 0.6% Reduktionsmittel / 1.1% Komplexbildner, insbesondere 0.25% Reduktionsmittel / 0.75% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3% Reduktionsmittel / 0.6% Komplexbildner vorliegen, sofern die Reinigungslösung zwei verschiedene Komplexbildner enthält.

In einer weiteren spezifischen Ausführungsform kann die Reinigungslösung noch zusätzlich zwischen 0.01% und 0.5%, insbesondere zwischen 0.04% und 0.2%, insbesondere zwischen 0.05% und 0.1%, einer Verbindung enthalten, die sowohl komplexierende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist.

Die Behandlung der oxidische Eisenverbindungen enthaltenden Beläge und Ablagerungen auf rostfreien metallischen Oberflächen, insbesondere auf Oberflächen rostfreier Stähle, erfolgt vorzugsweise 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, und 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.

In einer 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.

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

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.

Zur Reinigung besagter Prozess- und Produktionsanlagen werden 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 Strömungs-

einrichtungen oder durch Einsatz externer Zirkulationspumpen durch das System bewegt werden, wobei langsame Fließgeschwindigkeiten bevorzugt sind.

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

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 beispielsweise 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.

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.

Dazu wird zunächst die Reinigungslösung entfernt und die gereinigten Behälter und Vorrichtungen anschliessend mit reingespült.

Eine Repassivierung der Edelstahloberflächen kann mittels einer wässrigen Lösung enthaltend ein Oxidationsmittel, insbesondere eine sauerstoffspendende Säure (wie z.B. HNO_3 ; <20 ppm Cl⁻ oder Wasserstoffperoxid), welche die den rostfreien Stahl schützende Passivschicht aufzubauen vermag und gegebenenfalls mindestens einen Komplexbildner und/oder unter Verwendung von sauerstoffhaltigem Reinstwasser, insbesondere von sauerstoffhaltigem Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und bei einer Temperatur von 10 °C – 20 °C, insbesondere von 12°C bis 15°C, vorzugsweise bei 14°C durchgeführt werden.

Da das verwendete Reinstwasser entsprechend der Herstellung die natürliche Fracht an gelöstem O₂ enthält, kann die notwendige chromoxidreiche Passivschicht aufgebaut.

Abschliessend erfolgt eine Freispülung unter Verwendung von Reinstwasser im Durchspühlverfahren bis der Leitwert des ausfliessenden Wassers einen akzeptablen Wert erreicht hat. Vorzugsweise liegt dieser Wert bei <0.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

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.

Besonders gute Reinigungsergebnisse lassen sich auch im Sprühverfahren (über z.B. Sprühkugeln, C(leaning)I(n)P(lace) Sprüheinrichtungen) erhalten, das vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird und ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist. Inerte Reaktionsbedingungen lassen sich durch Begasung der zur reinigenden Systeme mit inerten Gasen, wie z.B. Stickstoff oder Edelgasen, herstellen.

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

BEISPIELE

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 :

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.

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

Zum Entfernen des Rouging von der Metalloberfläche wird eine frisch angesetzte 3% ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 5% 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na₄), 3% Tetranatriumiminodisuccinat und 1% eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

Versuchsdurchführung: Ein Musterplättchen einer Grösse von 4 x 5 cm wird in 500 ml der oben genannten Dithionitlösung 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.

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.

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

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 :

Verwendete Substanzen bzw. Agenzien: Verwendet werden kurze Rohrabschnitte 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.

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

Versuchsdurchführung: Zum Entfernen des Rouging von der Metalloberfläche wird eine frisch angesetzte 0,5% ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 1% 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na₄), 0,5 % Tetranatriumiminodisuccinat, 0,1 % Kaliumoxalat und 0,2 % eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

Versuchsdurchführung: Ein Rohrstück mit einer Breite von 5 cm und einem Durchmesser von 7 cm wird in 250 ml der oben genannten Dithionitlösung 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.

Ergebnis: Die oxidische Eisenschicht (Rouging) hat sich stark reduziert. Es bleibt nur noch ein schwacher Restbelag 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 :

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

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

Versuchsdurchführung: Zum Entfernen des Rouging von der Behälteroberfläche wird eine frisch angesetzte 0,25 % ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die

zusätzlich 0,5% 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na₄), 0,25 % Tetranatriumiminodisuccinat, 0,05 % Kaliumoxalat und 0,1 % eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

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 reingespült und eine Wischprobe mit einem weissen Wischtuch durchgeführt.

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 Abwischen der Behälteroberfläche vollständig weiss.

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 abgepumpte Teilmenge in regelmässigen Abständen testet.

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.

Beispiel 4:

Verwendete Substanzen bzw. Agenzien: Verwendet wird ein 750 Liter Ansatzbehälter aus rostfreiem Stahl (AISI 316L) mit CIP Sprüheinrichtung, welcher in der pharmazeutischen Produktion eingesetzt wird und mit einer oxidischen Eisenschicht (Rouging) beaufschlagt ist. Diese Schicht ist mit einem weissen Wischtuch abreibbar und verfärbt dieses nach dem Abwischen des Belages stark rot.

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

Zum Entfernen des Rouging von der Behälteroberfläche wird eine frisch angesetzte 0,25 % ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser, die zusätzlich 0,5% 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure Natriumsalz (PBTC-Na₄), 0,25 %

Tetranatriumiminodisuccinat, 0,05 % Kaliumoxalat, 0,1% Oxalsäure und 0,1 % eines Natriumhydrogencarbonat/Kohlensäurepuffers enthält, verwendet.

Versuchsdurchführung: Der Ansatzbehälter sowie die für die CIP-Sprüheinrichtung benötigten Rohrleitungen mit Umwälzpumpe werden vollständig mit gasförmigem Stickstoff gespült. 150 Liter der oben genannten Dithionitlösung werden in den inertisierten Anstzbehälter eingefüllt. Die Lösung (pH-Wert(Anfang) ca. 7,5) wird bei 75°C 45 Minuten lang über die Umwälzpumpe und die Rohrleitungen zirkuliert. Die Behälterwand wird dabei permanent über die CIP-Sprühkugel mit der Dithionitlösung benetzt. Während der gesamten Reinigungszeit bleibt der Ansatzbehälter mit Stickstoff inertisiert. Nach der Reinigungszeit werden 10 mL der Lösung entnommen und auf ihren Eisengehalt hin analysiert. Der Behälter wird anschliessend mit Wasser reingespült und eine Wischprobe mit einem weissen Wischtuch durchgeführt.

Ergebnis: Die oxidische Eisenschicht (Rouging) ist vollständig entfernt. Der Eisengehalt der Lösung beträgt nach der Einwirkzeit 1,23 mg/L Eisen. Der pH Wert ändert sich während der Reaktion leicht: pH (Ende) ca. 7,0. Das Wischtuch bleibt nach dem Abwischen der Behälteroberfläche vollständig weiss.

Patentansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung, enthaltend ein Reduktionsmittel und mindestens einen Komplexbildner zum Entfernen von Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen rostfreier Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/Nickel/Molybdän Stähle im neutralen pH Bereich.
2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungslösung einen pH Wert von etwa pH 6.0 bis etwa pH 8.0 aufweist.
3. Verwendung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass besagter Rougingbelag sich zusammensetzt aus Schichten von oxidischen Eisenverbindungen, die Cr und/oder Ni und/oder Mo eingelagert enthalten.
4. Verwendung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagten oxidischen Eisenverbindungen um oxidisch gebundenes Fe(III) handelt mit Bestandteilen an Cr, Ni und/oder Mo.
5. Verwendung gemäss Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Rougingbelag eine Schichtdicke zwischen 0.1 μm – 10 μm aufweist.
6. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagten Stählen um solche der Güteklassen AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) und AISI 904L (1.4539). [*1.xxxx = nach DIN 10027-2] handelt.
7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagten Stählen um kaltgewalzte, geschliffene, gebeizte oder elektropolierte Stähle mit einer Oberflächenrauheit von $R_a < 3.0 \mu\text{m}$. handelt.
8. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagten medienberührten Oberflächen um solche handelt, die Reinstwasser und/oder Reinst(wasser)dampf ausgesetzt sind und/oder Oberflächen, die auf Reinstwasser basierenden Medien ausgesetzt sind.
9. Verwendung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagtem Reinstwasser um

- a. gereinigtes Wasser (Aqua Purificata (AP)) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 4,3 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 4,7 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25) handelt;
 - b. hochgereinigtes Wasser (Aqua valde purificata) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 2,1 \mu\text{S}$ bei 25°C handelt;
 - c. Wasser für Injektionszwecke (Aqua ad iniectionabilia) mit einer Leitfähigkeit von $\leq 1,1 \mu\text{S}$ bei 20°C (Ph. Eur.) oder $\leq 1,3 \mu\text{S}$ bei 25°C (USP 25) handelt.
10. Verwendung gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass besagter Reinst(wasser)dampf eine Leitfähigkeit von $\leq 5,0 \mu\text{S}$ aufweist.
 11. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Reinigungslösung mindestens 2 verschiedene Komplexbildner enthält.
 12. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Reinigungslösung zusätzlich eine Substanz enthält, die sowohl komplexbildende als auch reduzierende Eigenschaften aufweist.
 13. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel eine salzartige reduzierende Sauerstoffverbindung eingesetzt wird, insbesondere eine reduzierende Sauerstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorsauerstoffverbindungen.
 14. Verwendung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet dass es sich bei besagter reduzierender Schwefelsauerstoffverbindung um Dithionit oder Disulfit handelt.
 15. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Komplexbildner eine Säure ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Hydroxysäuren, Iminosuccinylsäuren, Essigsäuren und Citronensäuren oder eines ihrer Salze eingesetzt wird, insbesondere eine Phosphonsäure ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyalkan- und Alkylenphosphonsäuren, insbesondere eine 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), eine Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), eine Hexamethyldiaminotetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) eine Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP)

- oder eines ihrer Salze, oder eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder eines ihrer Salze.
16. Verwendung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagter Säure um eine Iminosuccinylsäure oder eines ihrer Salze handelt.
 17. Verwendung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagter Iminosuccinylsäure um eine Iminodisuccinylsäure oder eines ihrer Salze handelt.
 18. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet dass das Reduktionsmittel und der Komplexbildner in der Behandlungslösung jeweils in einem Konzentrationsbereich von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere in einem Konzentrationsbereich von 0,2 Gew.-% bis 0,8 Gew.-% vorliegt.
 19. Wässrige Reinigungslösung enthaltend ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner zum Entfernen von Rougingbelägen auf medienberührten Oberflächen rostfreier Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/Nickel/Molybdän Stähle im neutralen pH Bereich, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Reinigungslösung ein Reduktionsmittel und mindestens 2 verschiedene Komplexbildner enthält.
 20. Reinigungslösung gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie Dithionit oder Disulfit oder eine Kombination aus Dithionit oder Disulfit oder eines ihrer Salze als anorganisches Reduktionsmittel und eine Phosphonsäure und eine Verbindung, welche Succinylsäuregruppen enthält, oder eines ihrer Salze, als Komplexbildner enthält.
 21. Reinigungslösung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie Dithionit oder eines seiner Salze und eine Kombination aus Phosphonsäure und Iminosuccinylsäure, oder eines ihrer Salze, sowie gegebenenfalls einen Puffer enthält.
 22. Reinigungslösung gemäss einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Oxalsäure enthält.
 23. Reinigungslösung gemäss einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagter Phosphonsäure um eine Phosphonotricarbonsäure, insbesondere um eine 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure oder um eines ihrer Salze handelt.

24. Reinigungslösung gemäss einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei besagter Iminosuccinylsäure um eine Iminodisuccinylsäure oder um eines ihrer Salze handelt.
25. Reinigungslösung gemäss einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel und die beiden Komplexbildner in einem Konzentrationsverhältnis 0.6% Reduktionsmittel / 1.1% Komplexbildner, insbesondere in einem Konzentrationsverhältnis von 0.3% Reduktionsmittel / 0.6% Komplexbildner vorliegen.
26. Verwendung einer Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 19 bis 25 gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19.
27. Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf Rouging basierenden Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf medienberührten rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel Stählen und/oder Chrom-/Nickel/Molybdän Stählen, dadurch gekennzeichnet, dass man besagte Oberflächen mit einer der in den Ansprüchen 1 bis 25 definierten Reinigungslösungen behandelt.
28. Verfahren zur vollständigen Entfernung von auf Rouging basierenden Oberflächenveränderungen auf rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf medienberührten rostfreien metallischen Materialien, insbesondere auf Materialien aus rostfreien Chrom/Nickel Stählen und/oder Chrom-/Nickel/Molybdän Stählen sowie zur anschliessenden Repassivierung besagter Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man besagte Oberflächen mit einer der in den Ansprüchen 1 bis 25 definierten Reinigungslösungen behandelt und besagte Ablagerungen vollständig entfernt und anschliessend mit einer wässrigen Lösung enthaltend ein Oxidationsmittel und/oder mit sauerstoffhaltigem Reinstwasser spült, sodass die den rostfreien Stahl schützende Passivschicht aufgebaut wird.
29. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren im Sprühverfahren durchgeführt wird unter einer inerten Atmosphäre.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/051074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C23G1/26 C23F14/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C23G C23F C02F C11D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 789 406 A (HOLDER E PAUL [US] ET AL) 6 December 1988 (1988-12-06)	1-4, 11-15, 18, 19, 26, 27
Y	column 1, lines 18-37 column 2, line 23 - column 3, line 26 column 3, lines 43-50, 57-67 column 4, line 66 - column 5, line 19 column 5, line 35 - column 10 examples 1-6; table I claims 1, 2	16, 17, 24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents :
- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - *E* earlier document but published on or after the international filing date
 - *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 - *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 April 2009	Date of mailing of the international search report 10/06/2009
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Handrea-Haller, M
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051074

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 91/17124 A1 (ARCH DEV CORP [US]) 14 November 1991 (1991-11-14)</p> <p>page 1, paragraph 3 - page 2, paragraph 1 page 6, paragraph 2 - page 10, paragraph 1 examples 2-8 page 22, paragraphs 1,2 page 23, paragraph 1; claims 1-23</p>	<p>1-4, 11-15, 19,26, 27,29</p>
X	<p>WO 02/10326 A1 (BETZDEARBORN INC [US]) 7 February 2002 (2002-02-07)</p> <p>page 1, paragraph 1 page 11, paragraph 4 page 12, paragraph 3 - page 13, paragraph 1 page 13, paragraph 3 - page 15, paragraph 2 page 15, paragraphs 4,5 page 17, paragraph 2 - page 18, paragraph 1</p>	<p>1-4,8, 11-13, 15,18,27</p>
X	<p>EP 0 313 335 A1 (DEARBORN CHEMICALS CO [CA] GRACE DEARBORN INC [CA]) 26 April 1989 (1989-04-26)</p> <p>page 2, lines 9-25,28,34-37 page 2 - page 3; examples 1,2 page 4 - page 5; tables I,II,III,IV page 5, line 56 - page 6, line 29 page 7 - page 9; tables V,VI,VII page 12, line 40 - page 13, line 35; table X claims 1-18</p>	<p>1-4, 11-13, 15,18, 19,23, 26,27</p>
X	<p>EP 0 129 194 A1 (HITACHI LTD [JP]) 27 December 1984 (1984-12-27)</p> <p>page 2, line 4 - page 4, line 4 page 6, lines 4-10 page 7, lines 19-21; example 1 page 8, lines 3,4; example 1 page 9; example 1; table 1 example 2 page 10, lines 14-20</p>	<p>1-4, 11-13, 15,19, 26,27</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051074

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 610 728 A (NATESH RAM [US] ET AL) 9 September 1986 (1986-09-09) column 1, lines 16-37 column 2, lines 37-54 column 2, line 57 - column 3, line 14 column 4, line 15 - column 5, line 29 example II claims 1-9 -----	1,3,4, 15,18,27
X	US 4 082 683 A (GALESLOOT WILHELMUS GERARDUS) 4 April 1978 (1978-04-04) column 1, line 4 - column 2, line 15 column 2, line 58 - column 3, line 64 examples I-IX column 5, lines 17-35 -----	19,22
X	US 2 488 832 A (CARLO ROSSI) 22 November 1949 (1949-11-22) column 1, lines 1-5,16-54 column 2, lines 16-41 examples 1-9 claims 1-6 -----	19
X	GB 1 076 979 A (WILLIAM RUSSELL TEDESCHI) 26 July 1967 (1967-07-26) example 13 -----	19
Y	WO 01/42148 A1 (SPAENE KG R [DE]; NUERNBERGER MICHAEL [DE]; NUSKO ROBERT [DE]; MAIER G) 14 June 2001 (2001-06-14) page 1, paragraphs 1,2; claims 1-9,12,13 page 10, lines 25-29; example 1 page 12, lines 19-24; example 2 -----	1,5-7,9, 10,16, 17,24,28
Y	EP 1 621 521 A1 (SPAENE KG R [DE]) 1 February 2006 (2006-02-01) page 2, column 1, paragraph 1 - page 3, column 3, paragraph 10 page 3, column 3, paragraph 12 - column 4, paragraph 18 page 4, column 6, paragraph 27 - page 5, column 7, paragraph 28 page 6, column 9, paragraph 44 - column 10, paragraph 48 claims 1-15 -----	1,5-7,9, 10,16, 17,24,28
Y	US 6 887 597 B1 (YANG BO [US] ET AL) 3 May 2005 (2005-05-03) column 2, line 61 - column 3, line 54 -----	1,5-7,9, 10,16, 17,24,28
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051074

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 043 421 A2 (CRUCIBLE MATERIALS CORP [US]) 11 October 2000 (2000-10-11) page 2, paragraph 2-5 page 3, paragraph 16 page 7, paragraph 35 page 8, paragraphs 41,43,44 - page 9 claims 1-4 -----	5-7,9, 10,28
Y	TROELS MATHIESEN, JAN ELKJAER FRANTSEN: "Rouging of stainless steel in WFI systems -examples and present understanding" NACE CORROSION 2007, March 2007 (2007-03), pages 1-15, XP002526053 Nashville, TN, US FORCE Technology: Conference Paper 07193 -----	5-7,9, 10,28
Y	FR 2 590 716 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 29 May 1987 (1987-05-29) page 4; example Candecon; table I page 8, lines 16-21 page 10; table II page 13, line 15 - page 14, line 10 -----	1,5-7,9, 10,28
Y	FR 2 699 936 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 1 July 1994 (1994-07-01) page 6, lines 23-34 page 13; examples 7-12; table I page 15; examples 1-3; table 2 page 16, lines 8-10; example 3 page 3; examples 1-4; table 3 -----	1,5-7,9, 10,28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/051074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4789406	A	06-12-1988 NONE	
WO 9117124	A1	14-11-1991	
		AT 169892 T	15-09-1998
		CA 2081767 A1	31-10-1991
		DE 69130019 D1	24-09-1998
		DE 69130019 T2	08-04-1999
		EP 0527908 A1	24-02-1993
		JP 3014448 B2	28-02-2000
		JP 5507305 T	21-10-1993
		RU 2096499 C1	20-11-1997
		US 5078894 A	07-01-1992
WO 0210326	A1	07-02-2002	
		AT 369413 T	15-08-2007
		AU 7686201 A	13-02-2002
		CA 2417580 A1	07-02-2002
		DE 60129819 T2	30-04-2008
		EP 1307534 A1	07-05-2003
		ES 2288971 T3	01-02-2008
		US 6348440 B1	19-02-2002
EP 0313335	A1	26-04-1989	
		AU 2393088 A	27-04-1989
		CA 1311670 C	22-12-1992
		DE 3886345 D1	27-01-1994
		DE 3886345 T2	31-03-1994
		ES 2060659 T3	01-12-1994
		JP 1142092 A	02-06-1989
		JP 2839146 B2	16-12-1998
		NZ 226624 A	27-03-1990
		US 4810405 A	07-03-1989
		ZA 8807046 A	28-06-1989
EP 0129194	A1	27-12-1984	
		CA 1247040 A1	20-12-1988
		DE 3466900 D1	26-11-1987
		JP 1761318 C	20-05-1993
		JP 4045594 B	27-07-1992
		JP 59232279 A	27-12-1984
		US 4544462 A	01-10-1985
US 4610728	A	09-09-1986 NONE	
US 4082683	A	04-04-1978	
		AT 346665 B	27-11-1978
		BE 846359 A1	17-03-1977
		CA 1062999 A1	25-09-1979
		CH 624077 A5	15-07-1981
		DE 2641335 A1	24-03-1977
		FR 2324731 A1	15-04-1977
		GB 1496805 A	05-01-1978
		NL 7610230 A	22-03-1977
		SE 413782 B	23-06-1980
		SE 7610293 A	20-03-1977
US 2488832	A	22-11-1949	
		BE 474135 A	
		CH 250383 A	31-08-1947
		DE 885334 C	03-08-1953
		FR 947892 A	15-07-1949
		GB 669281 A	02-04-1952
		NL 74023 C	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/051074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
GB 1076979	A	26-07-1967	DE 1546124 A1	30-04-1970
			NL 6409276 A	15-02-1965
WO 0142148	A1	14-06-2001	AT 355257 T	15-03-2006
			CA 2362639 A1	14-06-2001
			DK 1150923 T3	02-07-2007
			EP 1150923 A1	07-11-2001
			PT 1150923 E	30-04-2007
			US 2003205536 A1	06-11-2003
			NONE	
EP 1621521	A1	01-02-2006	NONE	
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
EP 1043421	A2	11-10-2000	AT 254193 T	15-11-2003
			CA 2304436 A1	06-10-2000
			DE 60006439 D1	18-12-2003
			DE 60006439 T2	26-08-2004
			DK 1043421 T3	08-03-2004
			ES 2209764 T3	01-07-2004
			HK 1032079 A1	15-10-2004
			JP 2001032100 A	06-02-2001
			PT 1043421 E	30-04-2004
			TW 223676 B	11-11-2004
			US 6228445 B1	08-05-2001
			FR 2590716	A1
FR 2699936	A1	01-07-1994	CN 1106472 A	09-08-1995
			DE 69312966 D1	11-09-1997
			EP 0675973 A1	11-10-1995
			ES 2107798 T3	01-12-1997
			WO 9415001 A2	07-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051074

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C23G1/26 C23F14/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C23G C23F C02F C11D C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 789 406 A (HOLDER E PAUL [US] ET AL) 6. Dezember 1988 (1988-12-06)	1-4, 11-15, 18, 19, 26, 27
Y	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	16, 17, 24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. April 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Handrea-Haller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051074

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 91/17124 A1 (ARCH DEV CORP [US]) 14. November 1991 (1991-11-14) Seite 1, Absatz 3 - Seite 2, Absatz 1 Seite 6, Absatz 2 - Seite 10, Absatz 1 Beispiele 2-8 Seite 22, Absätze 1,2 Seite 23, Absatz 1; Ansprüche 1-23 -----	1-4, 11-15, 19,26, 27,29
X	WO 02/10326 A1 (BETZDEARBORN INC [US]) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Seite 1, Absatz 1 Seite 11, Absatz 4 Seite 12, Absatz 3 - Seite 13, Absatz 1 Seite 13, Absatz 3 - Seite 15, Absatz 2 Seite 15, Absätze 4,5 Seite 17, Absatz 2 - Seite 18, Absatz 1 -----	1-4,8, 11-13, 15,18,27
X	EP 0 313 335 A1 (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 -----	1-4, 11-13, 15,18, 19,23, 26,27
X	EP 0 129 194 A1 (HITACHI LTD [JP]) 27. Dezember 1984 (1984-12-27) Seite 2, Zeile 4 - Seite 4, Zeile 4 Seite 6, Zeilen 4-10 Seite 7, Zeilen 19-21; Beispiel 1 Seite 8, Zeilen 3,4; Beispiel 1 Seite 9; Beispiel 1; Tabelle 1 Beispiel 2 Seite 10, Zeilen 14-20 -----	1-4, 11-13, 15,19, 26,27
X	US 4 610 728 A (NATESH RAM [US] ET AL) 9. September 1986 (1986-09-09) Spalte 1, Zeilen 16-37 Spalte 2, Zeilen 37-54 Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 14 Spalte 4, Zeile 15 - Spalte 5, Zeile 29 Beispiel II Ansprüche 1-9 -----	1,3,4, 15,18,27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051074

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 082 683 A (GALESLOOT 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 -----	19,22
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 -----	19
X	GB 1 076 979 A (WILLIAM RUSSELL TEDESCHI) 26. Juli 1967 (1967-07-26) Beispiel 13 -----	19
Y	WO 01/42148 A1 (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 -----	1,5-7,9, 10,16, 17,24,28
Y	EP 1 621 521 A1 (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 -----	1,5-7,9, 10,16, 17,24,28
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 -----	1,5-7,9, 10,16, 17,24,28
Y	EP 1 043 421 A2 (CRUCIBLE MATERIALS CORP [US]) 11. Oktober 2000 (2000-10-11) Seite 2, Absatz 2-5 Seite 3, Absatz 16 Seite 7, Absatz 35 Seite 8, Absätze 41,43,44 - Seite 9 Ansprüche 1-4 -----	5-7,9, 10,28
	----- -/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/051074

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>TROELS MATHIESEN, JAN ELKJAER FRANTSEN: "Rouging of stainless steel in WFI systems -examples and present understanding" NACE CORROSION 2007, März 2007 (2007-03), Seiten 1-15, XP002526053 Nashville, TN, US FORCE Technology: Conference Paper 07193</p>	<p>5-7,9, 10,28</p>
Y	<p>FR 2 590 716 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 29. Mai 1987 (1987-05-29) Seite 4; Beispiel Candecon; Tabelle I Seite 8, Zeilen 16-21 Seite 10; Tabelle II Seite 13, Zeile 15 - Seite 14, Zeile 10</p>	<p>1,5-7,9, 10,28</p>
Y	<p>FR 2 699 936 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 1. Juli 1994 (1994-07-01) Seite 6, Zeilen 23-34 Seite 13; Beispiele 7-12; Tabelle I Seite 15; Beispiele 1-3; Tabelle 2 Seite 16, Zeilen 8-10; Beispiel 3 Seite 3; Beispiele 1-4; Tabelle 3</p>	<p>1,5-7,9, 10,28</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4789406	A	06-12-1988	KEINE	
WO 9117124	A1	14-11-1991	AT 169892 T	15-09-1998
			CA 2081767 A1	31-10-1991
			DE 69130019 D1	24-09-1998
			DE 69130019 T2	08-04-1999
			EP 0527908 A1	24-02-1993
			JP 3014448 B2	28-02-2000
			JP 5507305 T	21-10-1993
			RU 2096499 C1	20-11-1997
			US 5078894 A	07-01-1992
WO 0210326	A1	07-02-2002	AT 369413 T	15-08-2007
			AU 7686201 A	13-02-2002
			CA 2417580 A1	07-02-2002
			DE 60129819 T2	30-04-2008
			EP 1307534 A1	07-05-2003
			ES 2288971 T3	01-02-2008
			US 6348440 B1	19-02-2002
EP 0313335	A1	26-04-1989	AU 2393088 A	27-04-1989
			CA 1311670 C	22-12-1992
			DE 3886345 D1	27-01-1994
			DE 3886345 T2	31-03-1994
			ES 2060659 T3	01-12-1994
			JP 1142092 A	02-06-1989
			JP 2839146 B2	16-12-1998
			NZ 226624 A	27-03-1990
			US 4810405 A	07-03-1989
			ZA 8807046 A	28-06-1989
EP 0129194	A1	27-12-1984	CA 1247040 A1	20-12-1988
			DE 3466900 D1	26-11-1987
			JP 1761318 C	20-05-1993
			JP 4045594 B	27-07-1992
			JP 59232279 A	27-12-1984
			US 4544462 A	01-10-1985
US 4610728	A	09-09-1986	KEINE	
US 4082683	A	04-04-1978	AT 346665 B	27-11-1978
			BE 846359 A1	17-03-1977
			CA 1062999 A1	25-09-1979
			CH 624077 A5	15-07-1981
			DE 2641335 A1	24-03-1977
			FR 2324731 A1	15-04-1977
			GB 1496805 A	05-01-1978
			NL 7610230 A	22-03-1977
			SE 413782 B	23-06-1980
			SE 7610293 A	20-03-1977
US 2488832	A	22-11-1949	BE 474135 A	
			CH 250383 A	31-08-1947
			DE 885334 C	03-08-1953
			FR 947892 A	15-07-1949
			GB 669281 A	02-04-1952
			NL 74023 C	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1076979	A	26-07-1967	DE 1546124 A1	30-04-1970
			NL 6409276 A	15-02-1965
WO 0142148	A1	14-06-2001	AT 355257 T	15-03-2006
			CA 2362639 A1	14-06-2001
			DK 1150923 T3	02-07-2007
			EP 1150923 A1	07-11-2001
			PT 1150923 E	30-04-2007
			US 2003205536 A1	06-11-2003
EP 1621521	A1	01-02-2006	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
EP 1043421	A2	11-10-2000	AT 254193 T	15-11-2003
			CA 2304436 A1	06-10-2000
			DE 60006439 D1	18-12-2003
			DE 60006439 T2	26-08-2004
			DK 1043421 T3	08-03-2004
			ES 2209764 T3	01-07-2004
			HK 1032079 A1	15-10-2004
			JP 2001032100 A	06-02-2001
			PT 1043421 E	30-04-2004
			TW 223676 B	11-11-2004
			US 6228445 B1	08-05-2001
			FR 2590716	A1
FR 2699936	A1	01-07-1994	CN 1106472 A	09-08-1995
			DE 69312966 D1	11-09-1997
			EP 0675973 A1	11-10-1995
			ES 2107798 T3	01-12-1997
			WO 9415001 A2	07-07-1994