

(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
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087669 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C02F 1/46**, 1/461, A47L 15/42

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BSH BOSCH UND SIEMENS HAUSGERÄTE GMBH** [DE/DE]; Carl-Wery-Str. 34, 81739 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/051191

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 2005 (16.03.2005)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FLEISCHMANN, Robert** [DE/DE]; Danzinger Str. 1, 63846 Laufach (DE). **GRÜLL, Franz** [DE/DE]; Türlesfeldstr. 18, 89551 Königsbronn (DE). **JERG, Helmut** [DE/DE]; Ringental 15, 89537 Giengen (DE). **MEINARDUS, Martin** [DE/DE]; Uferstrasse 1, 89231 Ulm (DE). **PAINTNER, Kai** [DE/DE]; Steigfeldstrasse 20, 86477 Adelsried (DE). **REHM, Karl-Heinz** [DE/DE]; Taxistrasse 21, 89561 Trugenhofen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

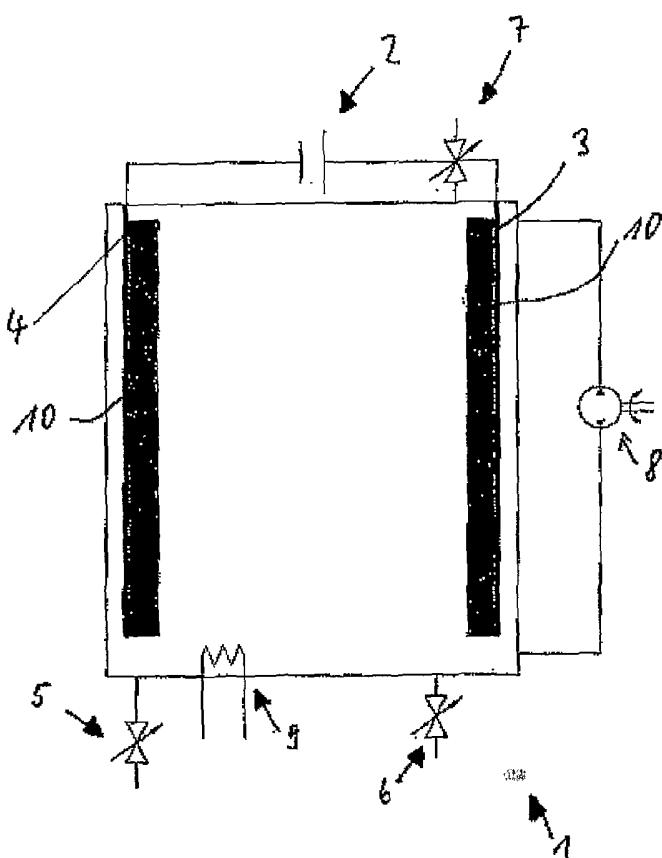
10 2004 012 821.9 16. März 2004 (16.03.2004) DE
10 2005 008 506.7

24. Februar 2005 (24.02.2005) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE ELECTROCHEMICAL SOFTENING OF WATER IN A WATER-BEARING HOUSEHOLD APPLIANCE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN ENTHÄRTUNG VON WASSER IN EINEM WASSERFÜHRENDEM HAUSHALTGERÄT



(57) Abstract: Method for the electrochemical, discontinuous softening of water in a water-bearing household appliance, e.g. a dishwasher, with an electrochemical reactor (1), a cathode (4) and an anode (3), comprising the following steps: - introducing the water to be softened into an electrochemical reactor (1), - applying an electrical voltage difference between the anode (4) and cathode (3) so as electrochemically to soften the water in the treatment phase in the electrochemical reactor (1), and - removing the softened water from the electrochemical reactor (1) for use as a cleaning fluid, e.g., rinsing liquor, in the water-bearing household appliance.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur elektrochemischen, diskontinuierlichen Enthärtung von Wasser in einem wasserführenden Haushaltgerät, z. B. eine Geschirrspülmaschine, mit einem elektrochemischen Reaktor (1), mit einer Kathode (4) und einer Anode (3) mit folgenden Schritten: Einleiten von zu entwärtendem Wasser in einen elektrochemischen Reaktor (1), Aufbringen einer elektrischen Spannungsdifferenz zwischen Anode (4) und Kathode (3), um das Wasser in der Behandlungsphase im elektrochemischen Reaktor (1) elektrochemisch zu entwärteten und Ausleiten des entwärteten Wassers aus dem elektrochemischen Reaktor (1) zur Verwendung als Reinigungsflüssigkeit, z. B. Spülflotte, im wasserführenden Haushaltgerät.

WO 2005/087669 A1



(74) **Gemeinsamer Vertreter: BSH BOSCH UND SIEMENS HAUSGERÄTE GMBH;** Carl-Wery-Str. 34, 81739 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,*

CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verfahren zur elektrochemischen Enthärtung von Wasser in einem wasserführenden Haushaltgerät

- [001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Enthärtung von Wasser in einem wasserführenden Haushaltgerät, z. B. einer Geschirrspülmaschine oder eine Waschmaschine, und ein wasserführendes Haushaltgerät zur Durchführung des Verfahrens.
- [002] In vielen technischen Anwendungen wird Wasser mit einem möglichst geringen Gehalt an Kalk (Calciumcarbonat CaCO_3) benötigt, wobei Kalk (CaCO_3) in kohlesäurehaltigem Wasser als Calciumhydrogencarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) leicht löslich ist. Insbesondere in Geschirrspülmaschinen wird deshalb enthartetes Wasser benötigt, um Kalkablagerungen auf dem Geschirr und in Komponenten des Geschirrspülers, z. B. Wärmetauschern, Heizstäben oder an der Oberfläche des Spülbehälters zu vermeiden. Bei Waschmaschinen reduziert sich der Waschmittelbedarf bei weichem Wasser erheblich. Des Weiteren sind auch bei Komponenten von Waschmaschinen, z. B. Heizstäbe oder Wärmetauscher, Kalkablagerungen zu vermeiden, um Schäden am Gerät auszuschließen.
- [003] In Geschirrspülmaschinen wird deshalb das Wasser mittels eines Ionenaustauschverfahrens enthartet. Ionenaustauscher sind z. B. Alkalasilikate, die ihre Alkaliionen, z. B. Natriumionen, gegen die Calciumionen und Magnesiumionen des harten Wassers austauschen können. Dadurch kann die Gesamthärte des Wassers abgesenkt werden. Die Carbonat- und die Nichtcarbonathärte bleiben unverändert, weil die Carbonationen nicht entfernt werden. Abhängig von der Rohwasserhärte und -menge ist der Ionenaustauscher nach einer bestimmten Zeit mit Calcium- und Magnesiumionen gesättigt. Es ist eine aufwändige Regeneration des Ionenaustauschers durch Spülen des Systems mit Alkalosalzlösungen erforderlich, was für den Benutzer eines wasserführenden Haushaltgeräts nachteiligerweise mit einem hohen Aufwand verbunden ist, weil Regeneriersalz gekauft und vorgehalten werden muss sowie mit einem speziellen Programmsschritt, im Allgemeinen umständlich in einem gesonderten Behälter in dem Haushaltgerät in Verbindung zu bringen ist. Des Weiteren muss die Salzlösung umweltschädigend in das Abwasser geleitet werden.
- [004] Aus der DE 198 23 670 A1 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrochemischen Enthärtung von Wasser aus Wasserleitungsrohrnetzen bekannt. Das Wasser wird in ein mit einer Scheidewand ausgerüsteten Elektrolysegerät mit Anoden- und Kathodenkammer kontinuierlich eingeleitet, und die Enthärtung des Wassers in der Kathodenkammer geschieht durch die elektrochemische Kathodenreaktion mit

Sauerstoff, der aus der Anode gebildet wird. Es findet keine elektrolytische Zersetzung des Wassers in der Kathodenkammer statt und Hydroxylionen werden ausschließlich aus dem gebildeten Sauerstoff von der Anodenseite erzeugt. Hierzu ist nachteiligerweise eine gesonderte Umwälzung oder ein Umwälzkreis notwendig. Des Weiteren kann die Scheidewand leicht durch ausgeschiedene Härtesalze verunreinigen, was zu einer sehr nachteiligen Erhöhung des elektrischen und hydraulischen Widerstandes führen kann. Der Energieverbrauch nimmt dann zu und die Entkalkungsleistung ab.

- [005] Aus der EP 1 036 769 A1 ist eine Vorrichtung zur elektrolytischen Behandlung von Wasser mit zwei räumlich beabstandeten Elektroden bekannt. Um beliebige geometrische Formen für die Anode realisieren zu können, ist diese als Schüttung von Kohlenstoffpartikeln mit körniger und scharfkantiger Struktur, in welche die Stromzuführung hineinragt, aufgebaut. Ein Diaphragma begrenzt die Schüttung der Kohlenstoffpartikel als Wand, ist jedoch für die wässrige Lösung und elektrischen Strom durchlässig. Aufgrund der losen Schüttung von Kohlenstoffpartikeln ist nachteiligerweise ein gesonderter Behälter und ein kostspieliges Diaphragma erforderlich.
- [006] Aus der DE 198 52 956 C1 ist eine Vorrichtung zum Behandeln von Wasser gegen Kalkablagerungen bekannt. Mittels elektrolytischer Bildung von Calciumcarbonatkristallen, die als Impfkristalle den sich bei der Einstellung des Kalk-Kohlensäuregewichts ausfallenden Kalk an sich bilden. Um ein Verkalken der Kathode zu verhindern, ist diese als Rundbürste mit radial von der Bürstenachse abstehenden Borsten ausgebildet. Mittels eines Abstreifers erfolgt das Entfernen der Kalkkristalle von der bürstenförmigen Anode.
- [007] Für Hauswasseranlagen ist ein elektrochemisches Verfahren zum Kalkschutz bekannt. In einer Behandlungseinheit befindet sich ein Elektrodenpaar, welches mit Gleichspannung beaufschlagt wird. Durch die Gleichspannung kommt es an der Anode zur Bildung von OH⁻-Ionen, welche den pH-Wert erhöhen. Dadurch verschiebt sich in der Gleichgewichtsreaktion zwischen CaCO₃, H₂O und CO₂ einerseits und Ca²⁺ und HCO₃⁻ andererseits das Gleichgewicht auf die linke Seite, d. h. es kommt zur Abscheidung von Calciumcarbonat (CaCO₃) an der Kathode. Durch regelmäßige Umpolung in sehr kurzen Zeitabständen der Elektroden werden die Kalkkristalle ständig von der Elektrode abgespült und als mikroskopisch kleine Impfkristalle in einem kontinuierlichen Prozess mit dem durchfließenden Wasser in das Hauswassernetz gespült. Die Enthärtung erfolgt bei diesem Verfahren überwiegend durch die Impfkristalle im Hauswassernetz, deren Wirkung jedoch nur sehr eingeschränkt ist. Die an der Kathode abgeschiedene Calciumcarbonatmenge ist sehr gering, weil diese nur zur Erzeugung von Impfkristallen dient. Dadurch kann nur eine minimale Enthärtung, z. B. unter 2° dH, erreicht werden. Nachteilig ist somit, dass nur eine sehr

kleine Enthärtung möglich ist. Aufgrund des kontinuierlichen Durchflussbetriebs während der Enthärtung ist eine Anpassung der Behandlungsparameter, z. B. Wassermenge, Behandlungszeit und Temperatur, nicht möglich. Die Gleichspannung zwischen den Elektroden liegt unterhalb der thermischen Zersetzungsspannung des Wassers von 1,23 V, damit keine schädlichen Nebenprodukte, z. B. Nitrit, Ammonium, durch die Elektrolyse des Wassers entstehen.

- [008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Enthärtung von Wasser in einem wasserführenden Haushaltgerät und ein wasserführendes Haushaltgerät zur Durchführung des Verfahrens bereitzustellen, welche es erlauben, auf einfache und preiswerte Weise eine starke Enthärtung von Wasser zu ermöglichen.
- [009] Diese Aufgabe wird durch ein erfindungsgemäßes Verfahren nach Anspruch 1 und ein erfindungsgemäßes wasserführendes Haushaltgerät nach Anspruch 9 gelöst. Vorteilhafte Weiterentwicklungen der Erfindung sind durch die Unteransprüche gekennzeichnet.
- [010] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur elektrochemischen, diskontinuierlichen Enthärtung von Wasser in einem wasserführenden Haushaltgerät, z. B. eine Geschirrspülmaschine, mit einem elektrochemischen Reaktor mit einer Kathode und einer Anode weist die folgenden Schritte auf:
- [011] - Einleiten von zu enthartendem Wasser in einen elektrochemischen Reaktor,
 - [012] - Aufbringen einer elektrischen Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode, um das Wasser in der Behandlungsphase im elektrochemischen Reaktor elektrochemisch zu entarten und
- [013] - Ausleiten des entarteten Wassers aus dem elektrochemischen Reaktor zur Verwendung als Reinigungsflüssigkeit, z. B. Spülflotte, im wasserführenden Haushaltgerät.
- [014] Zweckmäßigerweise wird das entartete Wasser im elektrochemischen Reaktor während einer Vorhaltephase zwischengespeichert vor der Verwendung als Reinigungsflüssigkeit. Dadurch kann die Enthärtung zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Verwendung des entarteten Wassers erfolgen.
- [015] Vorteilhafterweise verfügt wenigstens eine Elektrode wenigstens teilweise über eine Porenstruktur, in dessen Poren Alkalosalze, z. B. Carbonatsalze, leicht aufwachsen und sich leicht anlegen können. Dies ermöglicht das schnelle und effektive Entkalken des Wassers. Aufgrund der Porenstruktur können sich große Mengen an Carbonatsalzen an den Elektroden anlagern, so dass eine Regeneration nur in großen Zeitabständen notwendig ist.
- [016] In einer weiteren Ausführungsform bestehen die Elektroden wenigstens teilweise aus Graphit- oder Kohlenstofffilzen, die eine hohe Affinität zu Erdalkalisalzen, z. B. Carbonatsalze, aufweisen, um das Anlagern z. B. der Carbonatsalze an die Elektroden

zu erleichtern. Die hohe Affinität des Graphits und Kohlenstoffs insbesondere zu Carbonatsalzen ermöglicht das schnelle und effektive Entkalken des Wassers. Es liegt somit eine hohe Affinitätstrennung zwischen Kohlendioxid und Erdalkalisalzen vor. Diese hohe Grenzflächenaffinität ermöglicht deshalb das schnelle und effektive Entkalken des Wassers.

- [017] In einer anderen Ausführungsform bestehen die Elektroden aus Kohlenstoff, Titan oder anderen Metallen mit Oxidschichten zum Leiten des Stromes. Auf diesen beispielsweise stab- oder plattenförmigen Ableitungen zum Leiten des Stromes sind Filze oder Porenstrukturen angeordnet, an welchen sich die entsprechenden Stoffe leichter anlagern. Die Filze und Porenstrukturen sind jedoch Teil der Elektroden.
- [018] Zweckmässigerweise wird die Enthärtungsgeschwindigkeit mit den Parametern Umwälzgeschwindigkeit des Wassers im elektrochemischen Reaktor und/oder Anströmgeschwindigkeit des Wassers an die Elektroden und/oder der Temperatur des Wassers im elektrochemischen Reaktor und/oder der Stromdichte an den Elektroden und/oder der angelegten Spannungsdifferenz an den Elektroden und/oder dem pH-Wert des Wassers im elektrochemischen Reaktor gesteuert. Dies ermöglicht eine einfache und effektive Steuerung des Enthärtens, wobei die einzelnen Parameter durch eine vorzugsweise elektronische oder elektrische Steuerung festgelegt werden.
- [019] Vorteilhafterweise kann die Temperatur des Wassers im elektrochemischen Reaktor mit einer Heizung erhöht werden und/oder die Umwälzgeschwindigkeit und/oder die Anströmgeschwindigkeit des Wassers im elektrochemischen Reaktor mit einer Umwälzpumpe und/oder einem Umwälzrotor im elektrochemischen Reaktor gesteuert werden und/oder der pH-Wert des Wassers im elektrochemischen Reaktor durch das Auslassen des beim Enthärten entstehenden Kohlendioxids aus dem geschlossenen elektrochemischen Reaktor mit einem Entlüftungsventil gesteuert werden.
- [020] In einer weiteren Ausführungsform wird in einer Regenerationsphase wenigstens eine Elektrode von Kalk befreit, indem die Elektroden umgepolt werden und/oder der Kalk auf wenigstens einer Elektrode mechanisch, z. B. durch Anströmen von Wasser oder mit einer Bürste, entfernt wird und/oder durch Spülung der Elektroden mit einer sauren Lösung, z. B. einer Lösung mit Zitronensäure, der Kalk entfernt wird. Dadurch können die Elektroden einfach, schnell und effektiv von Kalk befreit werden.
- [021] Ein erfindungsgemässes wasserführendes Haushaltgerät, z. B. Geschirrspülmaschine, verfügt über einen elektrochemischen Reaktor zur elektrochemischen Enthärtung von Wasser, Elektroden als Anode und Kathode im elektrochemischen Reaktor, wobei das im elektrochemischen Reaktor enthaltene Wasser als Reinigungsflüssigkeit, insbesondere Spülflotte, genutzt wird.
- [022] Vorteilhafterweise verfügt der elektrochemische Reaktor über eine Heizung, einen Rohwasserzulauf, ein Ablassventil, ein Entlüftungsventil und eine Umwälzpumpe.

- [023] Zweckmäßigerweise verfügen die Elektroden über einen Graphit- oder Kohlenstofffilz.
- [024] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Zeichnung beispielhaft näher erläutert. Es zeigt:
- [025] Figur 1 einen schematisierten Querschnitt durch einen elektrochemischen Reaktor in einem erfindungsgemäßen wasserführenden Haushaltgerät.
- [026] Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch einen elektrochemischen Reaktor 1, in welchem sich das zu enthartende Wasser befindet. Im elektrochemischen Reaktor 1 sind eine z. B. stab- oder plattenförmige Anode 3 und eine Kathode 4 beispielsweise aus Titan oder Kohlenstoff angeordnet, welche von einem Kohlenstofffilz 10 überzogen sind. Der Kohlenstofffilz 10 ist, weil er ebenfalls Elektrodenwirkung hat, Teil der Elektroden 3, 4. Die z. B. plattenförmigen Elektroden 3, 4 im Inneren des Kohlenstofffilzes dienen im Wesentlichen zum Leiten des Stromes. Die Elektroden 3, 4 sind an eine Gleichspannungsquelle 2 angeschlossen. Über den Rohwasserzulauf 5 wird Wasser in den elektrochemischen Reaktor 1 eingeleitet und nach dem Enthärten über das Ablassventil 6 zur Verwendung als Spülflotte in einer Geschirrspülmaschine nach einer Enthärtung abgeleitet, wobei das Ablassventil 6 auch zum Ableiten von Ablagerungen bzw. Sedimentationen am Boden des elektrochemischen Reaktors 1 dienen kann. Während des Enthärtens in einer Behandlungsphase wird im Wesentlichen kein Wasser durch den elektrochemischen Reaktor 1 geleitet. Über ein Entlüftungsventil 7 kann der elektrochemische Reaktor 1 entlüftet werden, beispielsweise zum Ableiten von beim Enthärten auftretendem Kohlendioxid. Mit einer Heizung 9 kann die Temperatur des Wassers im elektrochemischen Reaktor 1 erhöht werden.
- [027] Die Entkalkung des Wassers im elektrochemischen Reaktor 1 erfolgt durch das Anlegen einer Gleichspannung während einer Behandlungsphase an den Elektroden 3, 4 durch kathodische Abscheidung von Erdalkalisalzen, z. B. Carbonatsalz, an der Kathode 4. An der Kathode 4 bilden sich OH⁻-Ionen, wodurch sich der pH-Wert erhöht in dem alkalischen Bereich in der Umgebung der Kathode 4. Dies führt in der Gleichgewichtsreaktion zwischen Ca²⁺, CO₃²⁻, H₂O und CO₂ auf der linken Seite und Ca²⁺ sowie HCO₃⁻ auf der rechten Seite zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die linke Seite. Dadurch erhöht sich die Konzentration an CO₃²⁻. Aufgrund des kleinen Löslichkeitsprodukts von Ca²⁺, CO₃²⁻ gegenüber Ca²⁺, 2HCO₃⁻ kommt es zu einer Ausfällung von Calciumcarbonat (CaCO₃) an der Kathode. Aufgrund der hohen Affinität des Kohlenstofffilzes 10 zum Festkörper Calciumcarbonat fällt vorteilhafterweise Calciumcarbonat besonders leicht aus, und es können auch größere Mengen an Calciumcarbonat an der Kathode angelagert werden. Der Kohlenstofffilz verfügt aufgrund seines strukturierten, aufgerauten Aufbaus über eine besonders große Oberfläche, sodass sich vorteilhafterweise besonders große Mengen an Alkalicarbonat,

z. B. Calciumcarbonat, leicht anlagern. Durch besondere Kathodenformen kann die zur Verfügung stehende Oberfläche weiter erhöht werden, z. B. mit einem stapelartigem Aufbau mit mehreren, übereinander liegenden Schichten. Die Form der Elektroden kann vorteilhafterweise auch an die geometrischen Gegebenheiten des elektrochemischen Reaktors 1, der durch den Aufbau des Geschirrspülers bedingt ist, angepasst werden. Dies geschieht beispielsweise durch einen glatten oder gerollten Aufbau der Elektroden sowie ihrer Größe. Es besteht auch die Möglichkeit, je nach Bedarf und verfügbarem Platz, mehr als zwei Elektroden 3, 4 im elektrochemischen Reaktor 1 zu integrieren.

- [028] Eine in den chemischen Reaktor 1 über den Rohwasserzulauf eingeleitete bestimmte Wassermenge wird dadurch während Behandlungsphasen, d. h. bei angelegter Gleichspannung an den Elektroden 3, 4, durch das Entfernen von z. B. Carbonatsalzen enthärtet. Es liegt damit ein diskontinuierliches Wasserenthärtungsverfahren vor, weil während der Behandlungsphase des Wassers im elektrochemischen Reaktor 1 kein oder fast kein Wasser in nennenswertem Umfang durchgeleitet wird. In wasserführenden Haushaltgeräten können hinsichtlich der Entkalkung im Allgemeinen klar definierte Vorgaben, z. B. die notwendige Wassermenge und die Zeitzyklen, gemacht werden. Zwischen diesen Vorgaben und den Behandlungsparametern, z. B. der Elektrodenoberfläche, der angelegten Spannung an den Elektroden 3, 4, der Temperatur des Wassers im elektrochemischen Reaktor 1, der Stromdichte an den Elektrodenoberflächen, d. h. das Verhältnis aus Strom zur Elektrodenoberfläche, und der Zirkulation, insbesondere der Anströmgeschwindigkeit des Wassers an die Elektroden 3, 4 und der Umwälzgeschwindigkeit des Wassers im elektrochemischen Reaktor 1 kann der Enthärtungsvorgang sehr einfach und genau insbesondere auch vorab gesteuert oder geregelt werden.
- [029] Zur Erhöhung der Enthärtungsgeschwindigkeit kann mittels einer Pumpe 8 eine Zirkulation im elektrochemischen Reaktor 1 oder eine bestimmte Anströmgeschwindigkeit an die Elektroden 3, 4 erzeugt werden. Das ist auch mit einem Umwälzrotor im elektrochemischen Reaktor 1 möglich (nicht dargestellt). Mit einer Heizung 9 kann die Temperatur des Wassers im elektrochemischen Reaktor 1 erhöht werden und damit auch die Enthärtungsgeschwindigkeit. Die elektrischen Größen können vorteilhafterweise unabhängig von der Entstehung von Nebenprodukten, z. B. Nitrit- und Ammoniumionen, an das gewünschte Enthärtungsergebnis angepasst werden. Es ist ein potentiostatischer Betrieb mit konstanter Spannung und ein amperostatischer Betrieb mit konstantem Strom möglich. Vorspannungen über 2,6 V sind aufgrund des Entlüftungsventils 7 und des Ablassventils 6 möglich, weil entstehende Gase, insbesondere Kohlendioxid CO_2 , und andere Nebenprodukte aus dem elektrochemischen Reaktor 1 entfernt werden können. Mit Hilfe des freiwerdenden Koh-

lendioxids CO_2 ist eine zusätzliche Steuerung der Enthärtungsgeschwindigkeit durch Einwirkung auf die Gleichgewichtsreaktion zwischen Carbonat CO_3^{2-} und Hydrogencarbonat HCO_3^- möglich, weil CO_2 mit Wasser Kohlensäure bildet, der den pH-Wert senkt und dadurch weniger Calciumcarbonat ausfällt. Die Steuerung und Regelung des Enthärtungsvorgangs im elektrochemischen Reaktor 1 ist damit sehr einfach und genau möglich.

- [030] Die Enthärtung der Elektroden 3, 4 erfolgt in einer Regenerationsphase. Nach einer gewissen Anzahl an Enthärtungsbehandlungen kommt es zur Sättigung der Kalkaufnahmefähigkeit an den Elektroden 3, 4 mit Graphitfilz 10. Nach einer derartigen Sättigung des Graphitfizes 10 an den Elektroden 3, 4 kann sich auch das gebildete Calciumcarbonat selbstständig, beispielsweise durch Abblättern, lösen. Die Zeit bis zur Sättigung des Graphitfizes 10 an der Kathode 4 hängt von verschiedenen Rahmenparametern, z. B. Elektrodenoberfläche, Anzahl der Spül- und Waschgänge, Waschverbrauch während des Spülablaufs und der Härte des Rohwassers ab. Die Kathode 4 ist hierzu zu regenerieren, d. h. von Kalk zu befreien, um nachteilige Sedimentationen von Kristallagglomeraten bei Enthärtungen gänzlich zu vermeiden oder diese zu reduzieren und die Enthärtungsgeschwindigkeit insgesamt zu erhalten.
- [031] Die Regeneration der Elektroden 3, 4 kann beispielsweise durch eine Umpolung der Elektroden 3, 4 ausgeführt werden. Das bedeutet, dass Carbonatsalze anodisch aufgelöst werden, was zu einer Aufhärtung des Wassers im elektrochemischen Reaktor 1 führt. Andererseits können Carbonatsalzkristalle auch von den Elektroden 3, 4 abgesprengt und nachfolgend mit dem aufgehärteten Wasser ausgespült werden. Für eine effektive Kalkentfernung von den Elektroden bei den Umpolungsphasen ist eine Mindeststromdichte an den Elektroden 3, 4 notwendig, die üblicherweise über der Stromdichte zum Enthärten während der Behandlungsphasen liegt. In einer weiteren Variante zur Regeneration der Elektroden 3, 4 können die abgeschiedenen Kalkmengen mechanisch entfernt werden. Dies erfolgt beispielsweise durch eine bestimmte, relativ große Anströmung der Elektroden 3, 4 mit Wasser im elektrochemischen Reaktor 1 oder durch spezielle Bürsten, die in dem elektrochemischen Reaktor 1 angeordnet sind und durch eine entsprechende Bewegung den Kalk vom Kohlenstofffilz 10 der Elektroden 3, 4 entfernen (nicht dargestellt). In einer ergänzenden Variante ist es auch möglich, die Regeneration durch Spülung der Elektroden 3, 4 mit einer sauren Lösung, z. B. einer Zitronensäurelösung, auszuführen. Des Weiteren kann die Regeneration natürlich durch eine Kombination mit zwei oder drei der oben beschriebenen Varianten ausgeführt werden. Das während der Regenerationsphase entstehende aufgehärtete "Regenerierwasser" kann unter Umständen auch in speziellen Spülphasen als Spülflotte verwendet werden, sodass kein unnötiger Wasserverbrauch stattfindet.

- [032] Die elektrochemische Enthärtung kann vor, während und nach Spülphasen, d. h. Teilprogrammschritten in der Geschirrspülmaschine, erfolgen. Das Wasser wird somit für den nächsten Teilprogrammschritt innerhalb eines Reinigungsprogramms vorbereitet, d. h. während einer Vorhaltephase entsprechend vorgehalten. Die Enthärtungsgeschwindigkeit wird je nach Ausgangshärte des Rohwassers und dem gewünschten Härtegrad für die Spülflotte entsprechend der oben dargestellten Parameter gesteuert oder geregelt. Dabei besteht auch die Möglichkeit, je nach Bedarf, das enthärtete Wasser mit nicht enthärtetem Rohwasser zu mischen.
- [033] Der elektrochemische Reaktor 1 kann an verschiedenen beliebigen Stellen innerhalb der Geschirrspülmaschine angeordnet werden. Aufgrund nahezu beliebiger Bauformen des elektrochemischen Reaktors 1 kann hier eine optimale Anpassung erfolgen. Beispielsweise kann er an den Seitenwänden, z. B. in Integration mit einem Wärmetauscher, ausgeführt werden oder in der Tür einer Wand des Spülbehälters oder oberhalb der Deckenwandung des Spülbehälters. Des Weiteren ist auch eine Anordnung unterhalb der Bodenwandung des Spülbehälters im Aggregatarum möglich.
- [034] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, dass eine wenigstens gleichwertige Enthärtungsleistung im Vergleich zu bekannten Ionenaustauschern möglich ist. Dabei ist vorteilhafterweise keine Verwendung von Zusatzstoffen, d. h. Enthärtersalz, notwendig. Es findet eine tatsächliche Entsalzung (Salzreduktion) statt mit einer positiven Wirkung auf verbleibende Salzmengen in Trocknungsflecken auf dem Geschirr. Aufgrund der nicht notwendigen Verwendung von Regeneriersalz ergibt sich für den Benutzer eines wasserführenden Haushaltgeräts sowohl eine Kostenersparnis als auch eine deutliche Komforterhöhung, weil kein Regeneriersalz vorgehalten und verwendet werden muss. Der Wasserverbrauch in wasserführenden Haushaltgeräten sinkt, weil mit dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Reaktor eine größere Wassermenge nach der Regenerationsphase entkalkt werden kann als mit einem Ionenaustauscher nach der Regeneration mit Enthärtersalz. Sowohl der Ionenaustauscher als auch der elektrochemische Reaktor gemäß der Erfindung benötigen zum Regenerieren Wasser. Vorteilhafterweise kann gegebenenfalls beim erfindungsgemäßen elektrochemischen Reaktor das ausgehärtete "Regenerierwasser" wieder verwendet werden, was beim Ionenaustauschverfahren nicht möglich ist. Dadurch benötigt das erfindungsgemäße Haushaltgerät noch weniger Wasser.

Ansprüche

- [001] Verfahren zur elektrochemischen, diskontinuierlichen Enthärtung von Wasser in einem wasserführenden Haushaltgerät, z. B. eine Geschirrspülmaschine, mit einem elektrochemischen Reaktor (1), mit einer Kathode (4) und einer Anode (3) mit folgenden Schritten:
- Einleiten von zu enthartendem Wasser in den elektrochemischen Reaktor (1),
 - Aufbringen einer elektrischen Spannungsdifferenz zwischen Anode (3) und Kathode (4), um das Wasser in der Behandlungsphase im elektrochemischen Reaktor (1) elektrochemisch zu entarten und
 - Ausleiten des entarteten Wassers aus dem elektrochemischen Reaktor (1) zur Verwendung als Reinigungsflüssigkeit, z. B. Spülflotte, im wasserführenden Haushaltgerät.
- [002] Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das entartete Wasser im elektrochemischen Reaktor (1) während einer Vorhaltephase zwischengespeichert wird vor der Verwendung als Reinigungsflüssigkeit.
- [003] Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Elektrode (3, 4) wenigstens teilweise über eine Porenstruktur verfügt, in dessen Poren Erdalkalisalze, z. B. Carbonatsalze, leicht aufwachsen und sich leicht anlegen können.
- [004] Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden (3, 4) wenigstens teilweise aus Graphit- oder Kohlenstofffilzen (10) bestehen, die eine hohe Affinität zu Erdalkalisalzen, z. B. Carbonatsalze, aufweisen, um das Anlagern z. B. der Carbonatsalze an die Elektroden (3, 4) zu erleichtern.
- [005] Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden (3, 4) aus Kohlenstoff, Titan oder anderen Metallen mit Oxidschichten zum Leiten des Stromes bestehen.
- [006] Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Enthärtungsgeschwindigkeit mit den Parametern Umwälzgeschwindigkeit des Wassers im elektrochemischen Reaktor (1) und/oder Anströmgeschwindigkeit des Wassers an die Elektroden (3, 4) und/oder der Temperatur des Wassers im elektrochemischen Reaktor (1) und/oder der Stromdichte an den Elektroden und/oder der angelegten Spannungsdifferenz an den Elektroden (3, 4) und/oder dem pH-Wert des Wassers im elektrochemischen Reaktor (1) gesteuert wird.
- [007] Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Wassers im elektrochemischen Reaktor (1) mit einer Heizung (9) erhöht werden kann und/oder die Umwälzgeschwindigkeit und/oder die Anströmge-

schwindigkeit des Wassers im elektrochemischen Reaktor (1) mit einer Umwälzpumpe (8) und/oder einem Umwälzrotor im elektrochemischen Reaktor (1) gesteuert wird und/oder der pH-Wert des Wassers im elektrochemischen Reaktor (1) durch das Auslassen des beim Enthärten entstehenden Kohlendioxids aus dem geschlossenen elektrochemischen Reaktor (1) mit einem Entlüftungsventil (6) gesteuert wird.

- [008] Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Regenerationsphase wenigstens eine Elektrode (3, 4) von Kalk befreit wird, indem die Elektroden (3, 4) umgepolt werden und/oder der Kalk auf wenigstens einer Elektrode (3, 4) mechanisch, z. B. durch Anströmen von Wasser oder mit einer Bürste, entfernt wird und/oder durch Spülung der Elektroden (3, 4) mit einer sauren Lösung, z. B. einer Lösung mit Zitronensäure, der Kalk entfernt wird.
- [009] Wasserführendes Haushaltgerät, z. B. Geschirrspülmaschine, mit:
- einem elektrochemischen Reaktor (10) zur elektrochemischen Enthärtung von Wasser,
- Elektroden (3, 4) als Anode (3) und Kathode (4) im elektrochemischen Reaktor (1), wobei
- das im elektrochemischen Reaktor enthaltene Wasser als Reinigungsflüssigkeit, insbesondere Spülflotte, genutzt wird.
- [010] Wasserführendes Haushaltgerät nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrochemische Reaktor (10) über eine Heizung (9), einen Rohwasserzulauf (5), ein Ablassventil (6), ein Entlüftungsventil (7) und eine Umwälzpumpe (8) verfügt.
- [011] Wasserführendes Haushaltgerät nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden (3, 4) über einen Graphit- oder Kohlenstofffilz (10) verfügen.
- [012] Wasserführendes Haushaltgerät nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 ausführbar ist.

[Fig.]

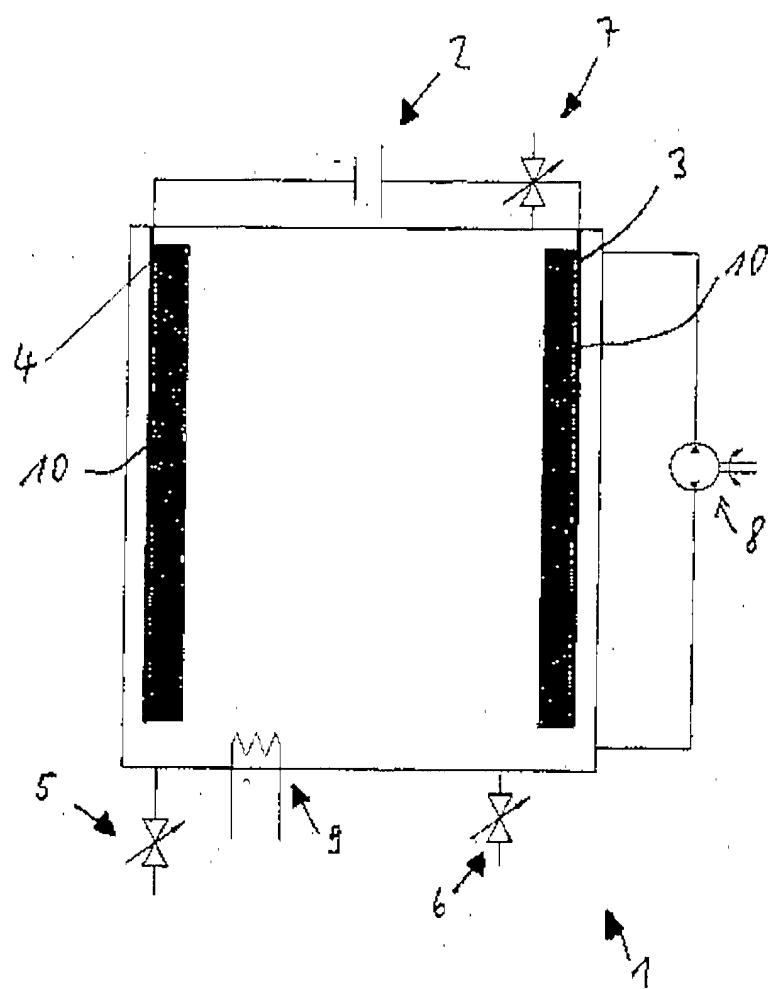


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/051191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C02F1/46 C02F1/461 A47L15/42

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)
IPC 7 C02F A47L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 681 885 A (BRIGGS ROBERT E) 22 June 1954 (1954-06-22) column 5, line 58 – column 6, line 15 column 6, line 65 – column 7, line 9; figure 2 column 8, line 45 – column 10, line 20; figure 1 column 13, lines 20-23 ----- DE 27 08 240 A1 (SIEMENS AG) 31 August 1978 (1978-08-31) claims 1,2 page 1, line 1 page 5, lines 11-18 page 7, lines 1-5 ----- -/-	1-3, 6-10,12
X		1-3,5,9, 12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 May 2005	Date of mailing of the international search report 06/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Borello, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/051191

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 076 038 A (HANS SASSERATH & CO KG) 14 February 2001 (2001-02-14) paragraph '0038!; claims 1,9,14 -----	1,3,9,12
X	EP 1 002 765 A (JUDO WASSERAUFBEREITUNG GMBH) 24 May 2000 (2000-05-24) cited in the application paragraphs '0011! - '0016!, '0031!, '0032!; examples 1,4,7 -----	1,3,8,9, 12
X	EP 1 388 595 A (GRUENBECK WASSERAUFBEREITUNG GMBH) 11 February 2004 (2004-02-11) paragraphs '0011! - '0015!; claims 1,4,7,17,18 -----	1,3,4,9, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2005/051191	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2681885	A 22-06-1954	GB FR NL NL US	744265 A 1086426 A 86495 C 179868 B 2838449 A	01-02-1956 10-06-1958
DE 2708240	A1 31-08-1978		NONE	
EP 1076038	A 14-02-2001	DE DE AT DE EP EP PL PL US US	19938510 A1 19963950 A1 285996 T 50009081 D1 1076038 A2 1076039 A2 341969 A1 341999 A1 6338789 B1 6613201 B1	15-02-2001 05-07-2001 15-01-2005 03-02-2005 14-02-2001 14-02-2001 26-02-2001 26-02-2001 15-01-2002 02-09-2003
EP 1002765	A 24-05-2000	DE AT DE EP	19852956 C1 256086 T 59908013 D1 1002765 A2	31-05-2000 15-12-2003 22-01-2004 24-05-2000
EP 1388595	A 11-02-2004	EP	1388595 A1	11-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/051191

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C02F1/46 C02F1/461 A47L15/42

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C02F A47L

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 681 885 A (BRIGGS ROBERT E) 22. Juni 1954 (1954-06-22) Spalte 5, Zeile 58 – Spalte 6, Zeile 15 Spalte 6, Zeile 65 – Spalte 7, Zeile 9; Abbildung 2 Spalte 8, Zeile 45 – Spalte 10, Zeile 20; Abbildung 1 Spalte 13, Zeilen 20-23 -----	1-3, 6-10, 12
X	DE 27 08 240 A1 (SIEMENS AG) 31. August 1978 (1978-08-31) Ansprüche 1,2 Seite 1, Zeile 1 Seite 5, Zeilen 11-18 Seite 7, Zeilen 1-5 ----- -/-	1-3, 5, 9, 12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^o 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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 25. Mai 2005	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/06/2005
---	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Borello, E
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/051191

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 076 038 A (HANS SASSERATH & CO KG) 14. Februar 2001 (2001-02-14) Absatz '0038!; Ansprüche 1,9,14 -----	1,3,9,12
X	EP 1 002 765 A (JUDO WASSERAUFBEREITUNG GMBH) 24. Mai 2000 (2000-05-24) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0011! - '0016!, '0031!, '0032!; Beispiele 1,4,7 -----	1,3,8,9, 12
X	EP 1 388 595 A (GRUENBECK WASSERAUFBEREITUNG GMBH) 11. Februar 2004 (2004-02-11) Absätze '0011! - '0015!; Ansprüche 1,4,7,17,18 -----	1,3,4,9, 11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/051191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2681885	A	22-06-1954	GB FR NL NL US	744265 A 1086426 A 86495 C 179868 B 2838449 A	01-02-1956 10-06-1958
DE 2708240	A1	31-08-1978		KEINE	
EP 1076038	A	14-02-2001	DE DE AT DE EP EP PL PL US US	19938510 A1 19963950 A1 285996 T 50009081 D1 1076038 A2 1076039 A2 341969 A1 341999 A1 6338789 B1 6613201 B1	15-02-2001 05-07-2001 15-01-2005 03-02-2005 14-02-2001 14-02-2001 26-02-2001 26-02-2001 15-01-2002 02-09-2003
EP 1002765	A	24-05-2000	DE AT DE EP	19852956 C1 256086 T 59908013 D1 1002765 A2	31-05-2000 15-12-2003 22-01-2004 24-05-2000
EP 1388595	A	11-02-2004	EP	1388595 A1	11-02-2004