(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
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035812 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C11D

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT02/00300

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Oktober 2002 (22.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1685/2001 23. Oktober 2001 (23.10.2001) AT

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **DIPL.-ING. THONHAUSER GMBH** [AT/AT]; Salitergasse 26, A-2380 Perchtoldsdorf (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **THONHAUSER, Manfred** [AT/AT]; Salitergasse 26, A-2380 Perchtoldsdorf (AT).

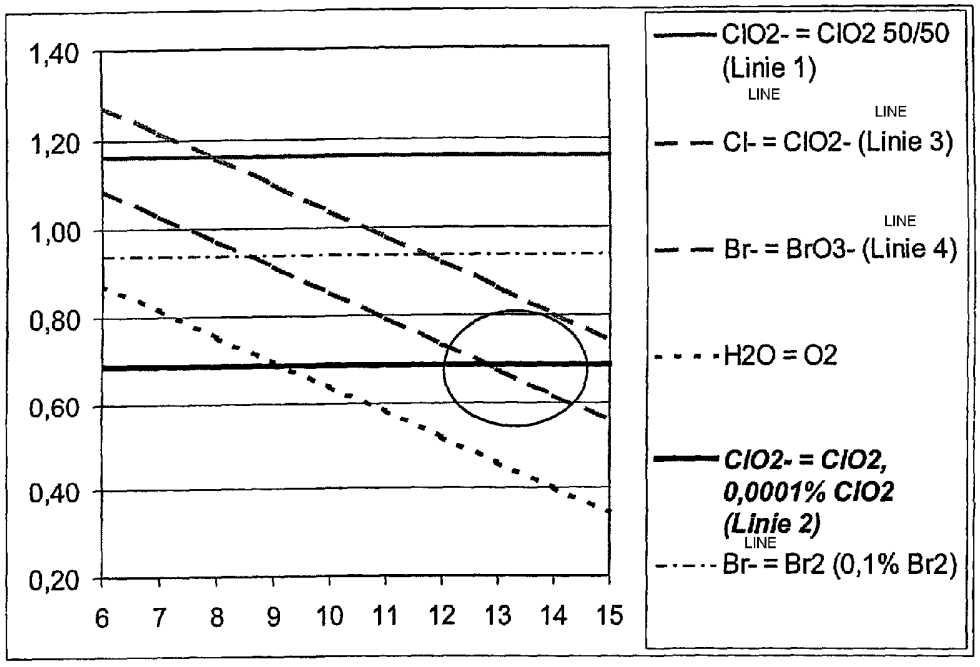
(74) Anwalt: **KLIMENT, Peter**; Singerstraße 8, A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CLEANING AGENT AND DISINFECTANT

(54) Bezeichnung: REINIGUNGS- UND DESINFEKTIONSMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to a cleaning agent and disinfectant that contains water-soluble chlorite and that additionally comprises a water-soluble bromate and an agent for maintaining an alkaline medium with a pH of at least 10, preferably at least 12.5. The inventive cleaning agent and disinfectant is present in a single liquid component that has a good storability. When used, the inventive agent is simply diluted, thereby reducing the pH and releasing chlorine dioxide.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/035812 A2

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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.

(57) Zusammenfassung: Reinigung und Desinfektionsmittel enthaltend wasserlösliches Chlorit, das zusätzlich ein wasserlösliches Bromat sowie ein Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 10, vorzugsweise mindestens 12.5, enthält. Das erfindungsgemässe Reinigungs- und Desinfektionsmittel liegt somit in Form einer einzigen Flüssigkomponente mit guter Lagerfähigkeit vor. Im Zuge der Anwendung wird das erfindungsgemässe Mittel lediglich verdünnt, wobei die damit verbundene Absenkung des pH-Wertes die Freisetzung von Chlordioxid ermöglicht.

Reinigungs- und Desinfektionsmittel:

Die Erfindung bezieht sich auf ein Reinigungs- und Desinfektionsmittel gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1.

Solche Mittel werden insbesondere zur Reinigung von Getränke-Schankanlagen eingesetzt, wo sie ihre biozide Wirkung in erster Linie durch Sicherstellung eines stark alkalischen Milieus entfalten. Ist oxidierende Wirkung des Mittels erwünscht, so wird dies üblicherweise mithilfe von Chlorit erreicht, das im Zuge der Anwendung des Mittels in Chlordioxid übergeführt wird.

Allerdings ist die Bereitstellung oxidierender Wirkung unter stark alkalischen Bedingungen in Form eines Reinigungsmittels mit akzeptabler Lagerungsbeständigkeit keine triviale Aufgabe. Das Hauptproblem besteht dabei in der Instabilität bekannter Systeme wie Chlorit-Hypochlorit oder Chlorit-Persulfat, falls sie in Form einer einzigen Flüssigkomponente über längere Zeit gelagert werden sollen. So wird etwa über das Redoxsystem Chlorit-Peroxodisulfat über einen sehr weiten pH-Bereich Chlordioxid freigesetzt, da die elektrochemische Potentialkurve des $S_2O_8^-$ weitestgehend pH-unabhängig ist. Das vermindert aber entscheidet die Lagerfähigkeit eines Reinigungsmittels auf der Basis einer einzigen Flüssigkomponente. Gemäß dem Stand der Technik sieht man daher Reinigungsmittel mit zwei separaten Komponenten vor, die im Zuge der Anwendung durch den Kunden gemischt werden müssen.

Ziel der Erfindung ist somit ein Reinigungs- und Desinfektionsmittel, das diese Nachteile bei gleichbleibender oxidierender und desinfizierender Wirkung vermeidet. Es soll dabei erreicht werden, das Reinigungs- und Desinfektionsmittel

in Form einer einzigen Flüssigkomponente vorzusehen, um die Anwendung so leicht wie möglich zu gestalten.

Dieses Ziel wird mit den kennzeichnenden Merkmalen von Anspruch 1 erreicht. Anspruch 1 sieht dabei vor, bei alkalischen Bedingungen von pH-Werten über 10, vorzugsweise 12.5, zusätzlich zum Chlorit Bromat vorzusehen. Wie noch näher ausgeführt werden wird, kann durch diese Maßnahmen eine nennenswerte Freisetzung von Chlordioxid während der Lagerung des erfindungsgemäßen Reinigungs- und Desinfektionsmittel verhindert werden. Erst wenn es im Zuge der Anwendung durch Verdünnung des erfindungsgemäßen Mittels zur pH-Absenkung kommt, wird Chlordioxid in gewünschtem Maße freigesetzt.

Anspruch 2 schlägt eine vorteilhafte Wahl des Bromats vor und Anspruch 3 eine vorteilhafte Wahl des Chlorits. In Anspruch 4 wird eine vorteilhafte Wahl zur Sicherstellung des alkalischen Milieus vorgeschlagen.

Die Verwirklichung der Merkmale von Anspruch 5 vermeidet Probleme aufgrund unterschiedlicher Härtegrade im Zusammenhang mit der hohen Alkalität des erfindungsgemäßen Mittels.

Anspruch 6 nennt schließlich eine günstige Wahl der Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Mittels.

Anspruch 7 nennt die günstigste Form zur Lagerung des erfindungsgemäßen Mittels und Anspruch 8 eine vorteilhafte Art der Anwendung.

Die Erfindung wird nun anhand der beiliegenden Figuren näher beschrieben. Es zeigen dabei

Fig. 1 ein Pourbaix-Diagramm unter Standardbedingungen für die erfindungsrelevanten Reaktionen und

Fig. 2 ein DP (differential pulse)-Polarogramm zu erfindungsgemäßem Mittel.

Zunächst wird festgestellt, dass das für die direkte Oxidation von Chlorit (ClO_2^-; Chlor III) zu Chlordioxid (ClO_2; Chlor IV) erforderliche elektrochemische Potenzial (E_h) vom pH-Wert unabhängig ist (Gl.1).

Gl.1.: $ClO_2^- = ClO_2 + e^-$

$E_h = 1{,}160 + 0{,}0591 \log ([ClO_2] / [ClO_2^-])$

Eine eckige Klammer bezieht sich dabei auf die Konzentration der jeweiligen Spezies. Wie Gl. 1 zeigt, hängt der E_h-Wert auch vom Konzentrationsverhältnis von Chlorit und Chlordioxid ab. Linie 1 in Fig. 1 zeigt die Potentiallinie für ein 50:50-Verhältnis von Chlorit zu Chlordioxid, während Linie 2 sich auf eine 0.0001%ige Freisetzung des Chlordioxids bezieht. Wird das Potenzial gemäß Linie 2 unterschritten, so entstehen nur vernachlässigbare Mengen an Chlordioxid und eine derartige Lösung ist, trotz der unvermeidbaren Instabilität des Chlorits (Oxidation von Wasser unter O_2- Freisetzung), gut lagerfähig.

Der Zusatz von Bromaten (Brom V) verändert im stark alkalischen (über pH 14) Milieu das Lösungspotenzial nun so weit, dass es Werte um oder unterhalb der durch Linie 2 gegebenen Werte aufweist. Die oxidierten Chloritmengen sind somit vernachlässigbar klein. Die ausreichende Lagerfähigkeit einer derartigen Mischung wurde durch Langzeitmessungen des Sauerstoff-Partialdruckes (und iodometrische Titrationen) festgestellt. Der hierfür relevante E_h-pH-Bereich ist in Fig. 1 mit einer Ellipse gekennzeichnet.

Kommt es hingegen zu einem Absinken des pH-Wertes (etwa durch Säure-Zusatz, vorzugsweise aber vor allem durch die bloße Verdünnung mit Wasser bei der Anwendung), so erhöht sich das elektrochemische Potenzial der Lösung so weit, dass die nun freigesetzten Chlordioxidmengen nicht mehr vernachlässigbar sind. Ermöglicht wird dieser Vorgang durch die Tatsache, dass die meisten elektrochemischen Prozesse stark pH-abhängig sind; insbesondere steigt zumeist mit sinkendem pH-Wert das elektrochemische Potenzial der Lösung an. Dies trifft auch für die beiden Lösungskomponenten Chlorit und Bromat zu:

Gl.2.: $Br^- + 3\ H_2O = BrO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e^-$

$E_0 = 1{,}423 \underline{- 0{,}0591\ pH} + 0{,}0098 \log (c\ Br^- / c\ BrO_3^-)$

Gl.3.: $Cl^- + 2\ H_2O = ClO_2^- + 4\ H^+ + 4\ e^-$

$E_0 = 1{,}599 \underline{- 0{,}0591\ pH} + 0{,}0148 \log (c\ ClO_2^- / c\ Cl^-)$

Ausschlaggebend für die Menge an primär gebildetem Chlordioxid ist das Mischpotenzial der Lösung, welches durch Wahl eines geeigneten Verhältnisses von Chlorit zu Bromat festgelegt werden kann und sich zwischen Linie 3 und Linie 4 in Fig. 1 befinden wird.

Da die verdünnte Anwendungslösung nach wie vor stark alkalisch ist, kommt es bekanntermaßen zur raschen Disproportionierung des Chlordioxids zu Chlorit und Chlorat (Gl.4.):

Gl.4.: $2\ ClO_2 + H_2O = \underline{ClO_2^-} + ClO_3^- + 2\ H^+$

Das auf diese Weise entfernte Chlordioxid wird nun erneut nachgebildet, das verfügbare Chlorit geht durch die nachfolgende Disproportionierung nur zur Hälfte verloren.

Der Nachweis der Freisetzung von Chlordioxid konnte mit verschiedenen Methoden nachgewiesen werden, insbesondere mit DP-Polarographie (Fig. 2). Es wurde dabei eine tropfende Quecksilberelektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenz verwendet und bei einem pH-Wert von 10 gemessen. Mit „ClO_2" ist ein Chlordioxid-Konzentrat auf Basis von Natriumchlorit und Salzsäure (Gehalt: 2.3 g/l ClO_2) bezeichnet. Über Verwendung einer Natriumchloritlösung („$NaClO_2$" in Fig. 2) kann eine eventuell überlagerte Depolarisatorwirkung von unreagierten Chloritgehalten ausgeschlossen werden. Das erfindungsgemäße Mittel ist in Fig. 2 mit „QS4" gekennzeichnet.

Die parallele Bildung von elementarem Brom konnte analytisch nicht schlüssig nachgewiesen werden, das Vorhandensein größerer Mengen ist aber unwahrscheinlich, da auch Brom in alkalischen Lösungen zur Disproportionierung (zu Bromid und Bromat) neigt. Außerdem liegt das erforderliche Potenzial für die Oxidation von Bromid zu Brom in stark alkalischem Milieu für eine rasche Bildung größerer Mengen zu hoch.

Die oxidativen Eigenschaften der gegenständlichen Wirkstoffkombination lassen sich somit wie folgt zusammenfassen:

Bei der Lagerung kommt es zunächst zu einer Zersetzung des Chlorits zu Chlorid und des Bromats zu Bromid, wobei Sauerstoff aus dem Wasser freigesetzt wird. Chlordioxid wird in geringsten Spuren freigesetzt, disproportioniert aber rasch. Chlorit wird dadurch zur Hälfte wieder zurückgewonnen. Die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration an Chlordioxid ist gering.

Nach der Verdünnung laufen die Zersetzung des Chlorits und des Bromats im wesentlichen wie bei der Lagerung ab. Chlordioxid hingegen wird nun aber deutlich verstärkt, wenngleich auch nicht quantitativ freigesetzt. Die sich nun einstellende Gleichgewichtskonzentration an Chlordioxid ist hoch.

Bei Kontakt mit reduzierenden (z.B. organischen) Substanzen wird Chlordioxid zu Chlorid reduziert, wobei die dem herrschenden pH-Wert entsprechende Gleichgewichts-konzentration nachgebildet wird. Eine gewisse oxidative Wirkung von Bromat und Chlorit ist zusätzlich anzunehmen.

Die folgenden Beispiele sollen die Vielfältigkeit der Einsatzmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Reinigungs- und Desinfektionsmittels dokumentieren und sind nicht im einschränkenden Sinn zu verstehen.

Beispiel 1:

Das erfindungsgemäße Reinigungs- und Desinfektionsmittel kann besonders zielführend für Getränke-Schankanlagen verwendet werden. Das entsprechende Produkt enthält 33% NaOH, 3% KOH, 2% Phosphonbutantricarbonsäure-Tetranatriumsalz, 2% Natrium-chlorit und 0.5% Natriumbromat. Diese Zusammensetzung zeichnet sich durch Frostsicherheit (d.h. keine Ausfällungen) bis etwa -5°C aus. Die Anwendung erfolgt in einer Konzentration von ungefähr 1 bis 3 Volumenprozent. Die Freisetzung des nun bei vermindertem pH-Wert entstehenden Chlordioxids erfolgt rasch (in weniger als 5 bis 10 Minuten). Die in der Anwendungslösung enthaltene Konzentration an Chlordioxid (etwa 3 bis 10 mg/l) stellt sicher, dass bereits nach relativ kurzer Einwirkzeit (kürzer als 20 Minuten) alle in der Schankanlage lebenden Mikroorganismen abgetötet sind. Neben der auch in der angegebenen Verdünnung nach wie vor hohen Alkalität begünstigt

nun auch die Verfügbarkeit von freiem Chlordioxid (durch zusätzliche oxidative Wirkung) die chemische Reinigung der durchströmten Teile.

Beispiel 2:

Das erfindungsgemäße Reinigungs- und Desinfektionsmittel kann auch zur CIP- Reinigung (als Additiv) eingesetzt werden:
Cleaning in place (CIP)-Reinigung in der Molkerei- und Getränkeindustrie arbeitet üblicherweise nach den Verfahrensschritten:

- Vorspülung mit Wasser
- Spülung mit Lauge
- Zwischenspülung
- Spülung mit Säure
- Nachspülung

In manchen Fällen ist noch ein Desinfektionsschritt nachgeschaltet.

Die Aufgabe der 1-2%igen Reinigungslauge ist dabei die Auf- und Ablösung von organischen Verschmutzungen in Rohrleitungen, Behältern, Tanks und dergleichen. In gewissen Fällen ist eine oxidierende Wirkung der Lauge erwünscht, und zwar um bestimmte Beläge, welche z.B. Polyphenole, Farbstoffe, Fett- und Harzkomponenten eingeschlossen haben, besser und schneller ablösen zu können.
Auch eine desinfizierende Wirkung der Lauge kann wünschenswert sein, um bestimmte alkaliresistente Mikroorganismen abzutöten, die z.B. in Stapelbehältern der CIP- Lauge nachgewiesen werden können.
Man setzt also der 1-2%igen Lauge ein Additiv mit einer aus dem erfindungsgemäßen Mittel abgeleiteten Zusammensetzung in 0,3-1%iger Konzentration zu, um die gewünschte Oxidations- und

Desinfektionswirkung zu erzielen. Jedenfalls wird eine Chlordioxidkonzentration von mehr als 4 mg/l nach Zugabe des Additivs angestrebt und auch erzielt.

Beispiel 3:

Das erfindungsgemäße Desinfektionsmittel kann auch zur Aufbereitung von Schwimmbadwasser eingesetzt werden:
Die Rezeptur wird für diesen Einsatzzweck so modifiziert, dass die für die Lagerstabilität des Konzentrates erforderliche Alkalität auf ein Minimum beschränkt bleibt (1 bis 4 Mol/l). Durch die verbesserten Löslichkeiten von Natriumchlorit und Natriumbromat bei Abwesenheit höchster Konzentrationen an Alkali-Ionen (v.a. Kalium) kann nun deren Anteil im Konzentrat so weit gesteigert werden, dass eine Einsatzkonzentration von weniger als 0,001 % ausreicht (dies entspricht etwa 0,5 lt. für 50 m^3 Badewasser bei 0,1 bis 0,2 mg/l ClO_2). In Abhängigkeit von Wasserhärte und Dosierhäufigkeit wird somit ein allzu rascher pH-Anstieg im Becken unterbunden.

Patentansprüche:

1. Reinigungs- und Desinfektionsmittel enthaltend wasserlösliches Chlorit, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich ein wasserlösliches Bromat sowie ein Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 10, vorzugsweise mindestens 12.5, enthält.

2. Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Bromat vorzugsweise Natriumbromat ($NaBrO_3$) verwendet wird.

3. Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Chlorit vorzugsweise Natriumchlorit ($NaClO_2$) verwendet wird.

4. Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Sicherstellung des alkalischen Milieus Alkalihydroxide, vorzugsweise NaOH und KOH, verwendet werden.

5. Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich oxidationsbeständige Härtestabilisatoren, vorzugsweise Phosphonsäuren und deren Alkalisalze oder Alkali-Tripolyphosphate, verwendet werden.

6. Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in folgender Zusammensetzung verwendet wird:

15% - 40% NaOH, vorzugsweise 33%

1% - 5% KOH, vorzugsweise 3%

1% - 5% Phosphonbutantricarbonsäure - Tetranatriumsalz, vorzugsweise 2%

1% - 4% $NaClO_2$, vorzugsweise 2%

0,3% - 1,0% $NaBrO_3$, vorzugsweise 0,5%

7. Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sämtliche Bestandteile in Wasser gelöst vorliegen.

8. Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in 1%iger - 3%iger wässriger Lösung angewendet wird.

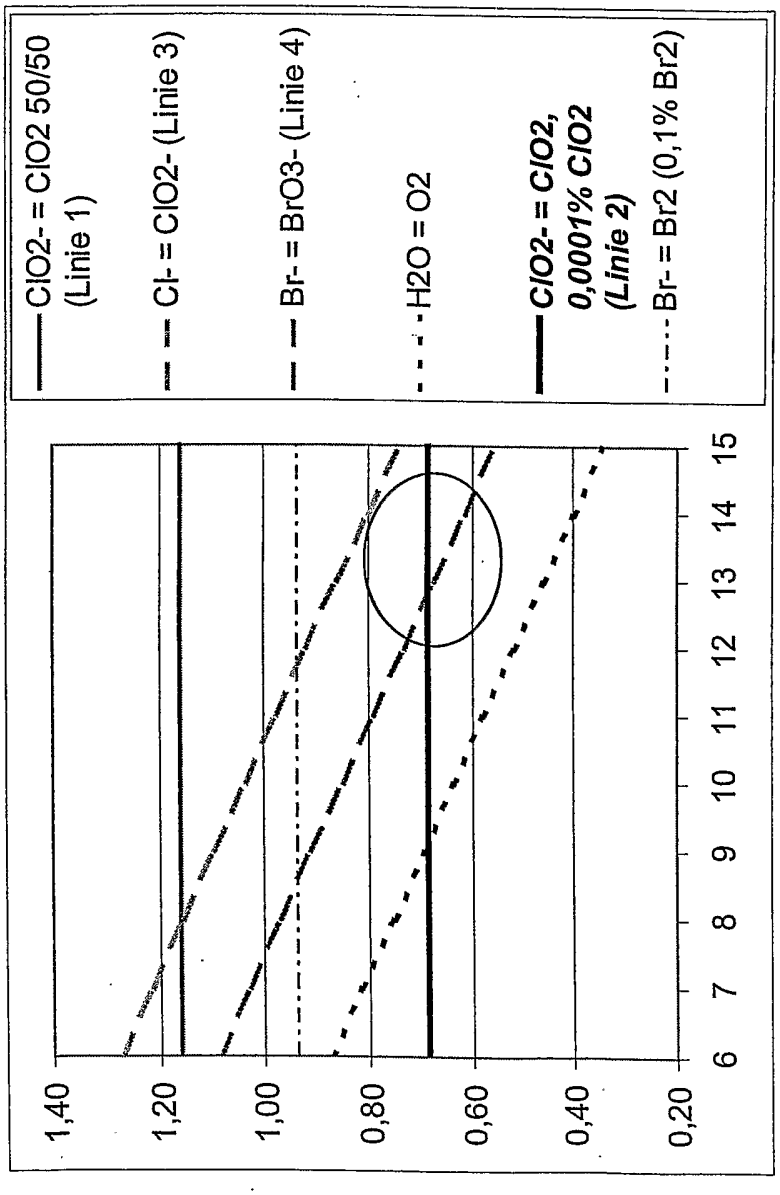
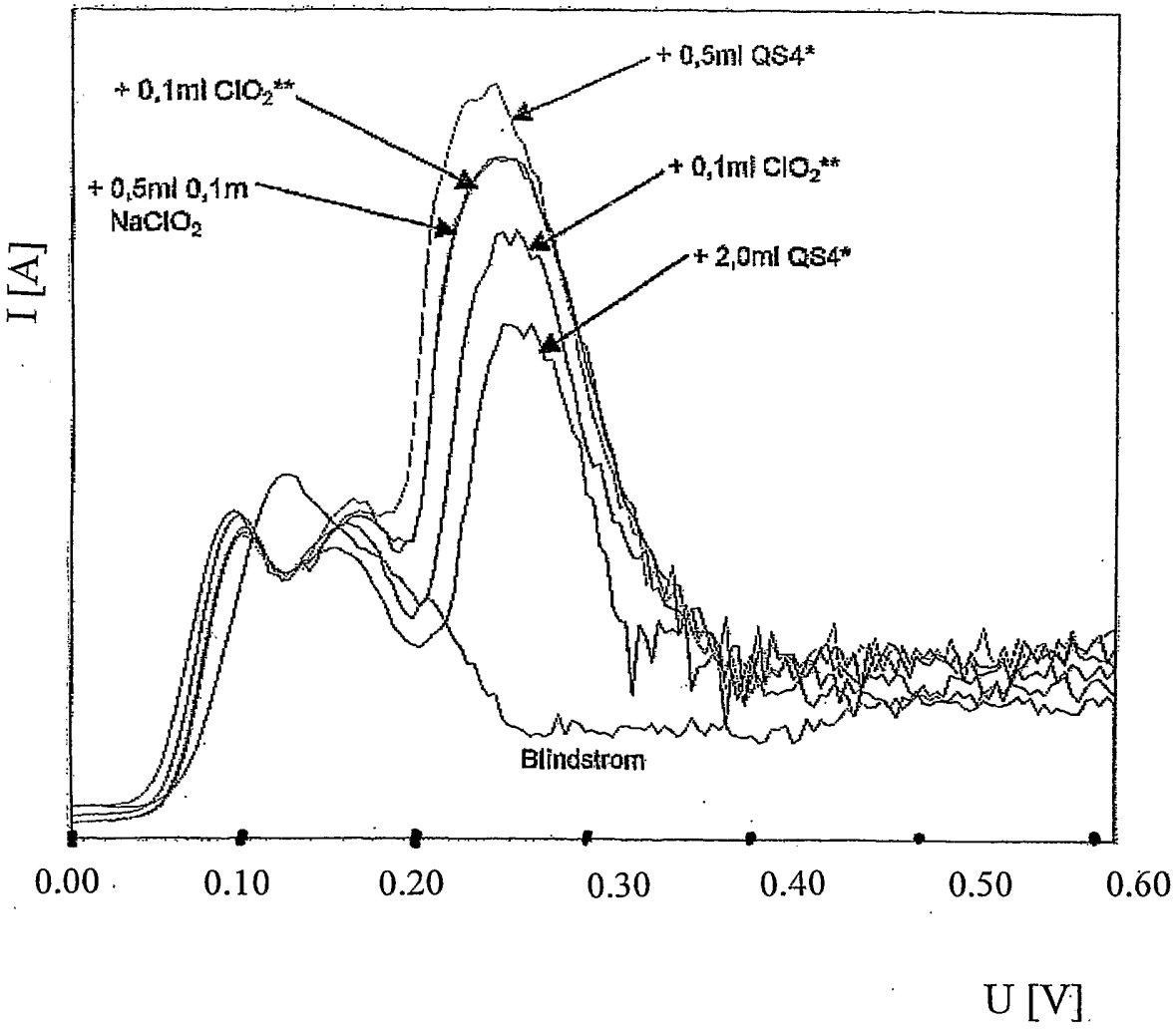

ClO2- = ClO2 50/50 (Linie 1)
Cl- = ClO2- (Linie 3)
Br- = BrO3- (Linie 4)
H2O = O2
ClO2- = ClO2, 0,0001% ClO2 (Linie 2)
Br- = Br2 (0,1% Br2)
1,40
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
6 7 8 9 10 11 12 13 14 15

Fig. 1:

Fig. 2



* QS4: 3 h bei pH 10.4
** ClO_2: 2.3 g/l (DPD phot.)