

(12)

## Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50146/2022  
(22) Anmeldetag: 08.03.2022  
(45) Veröffentlicht am: 15.06.2023

(51) Int. Cl.: **C25B 1/26** (2006.01)  
**C25B 1/34** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:  
DE 102013100834 A1  
DE 102006058454 A1  
DE 102011055182 A1  
US 6306281 B1  
GB 2409684 A  
CN 211689254 U  
EP 1074515 A2

(73) Patentinhaber:  
LUNA-IP GmbH  
1060 Wien (AT)

(74) Vertreter:  
Schwarz & Partner Patentanwälte GmbH  
1010 Wien (AT)

### (54) LAGERSTABILE LÖSUNG UMFASSEND HYPOCHLORIGE SÄURE BZW. HYPOCHLORIT

(57) Die vorliegende Patentanmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit umfassend die Schritte:

- Einbringen einer wässrigen NaCl Lösung in eine Elektrolysezelle, welche einen Kathodenraum und einen Anodenraum umfasst, welche durch eine Membran voneinander getrennt sind, wobei die wässrige NaCl Lösung über eine erste Zuleitung in den Kathodenraum und über eine zweite Zuleitung in den Anodenraum eingebracht wird, und wobei die wässrige NaCl Lösung mehr als 100 ppm NaCl umfasst,
- Anlegen eines Gleichstroms an eine Kathode im Kathodenraum und an eine Anode im Anodenraum zur Erzeugung einer Kathodenlösung im Kathodenraum und einer Anodenlösung im Anodenraum, und
- Vermischen eines Teils der Kathodenlösung mit der wässrigen NaCl Lösung vor deren Einbringung in den Anodenraum und/oder mit der Anodenlösung im Anodenraum und/oder mit der Anodenlösung in einer dem Anodenraum zugeordneten Ableitung oder Zugabe einer NaOH Lösung in den Anodenraum und/oder in eine dem Anodenraum zugeordnete Ableitung,

um eine über Ableitung ableitbare lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit herzustellen, die einen pH-Wert von 5 bis 6 aufweist, wobei das Einbringen der wässrigen NaCl Lösung in die Elektrolysezelle und das Ableiten der lagerstabilen wässrigen Lösung aus der Elektrolysezelle mit einer Flussgeschwindigkeit von 0,1 m/s bis 2 m/s.

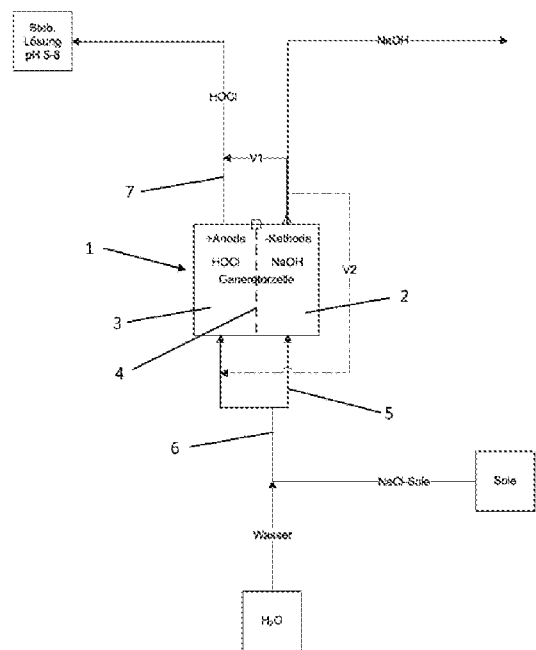


Fig. 1

## Beschreibung

### LAGERSTABILE LÖSUNG UMFASSEND HYPOCHLORIGE SÄURE BZW. HYPOCHLORIT

#### TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen wässrigen Lösungen, welche hypochlorige Säure und/oder Salze davon umfassen.

#### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Hypochlorige Säure bzw. Salze davon (Hypochlorite), auch als Aktivchlor bezeichnet, können mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden. Ein häufig eingesetztes Verfahren umfasst die Elektrolyse einer NaCl Lösung, bei dem in der Regel Elektrolysezellen verwendet werden. Da bei der Elektrolyse von NaCl Lösungen explosive Gasmischungen (Sauerstoff und Chlorgas an der Anode und Wasserstoff an der Kathode) entstehen können, befindet sich in der Elektrolysezelle eine Membran oder ein Diaphragma, welche die Zelle in einen Anodenraum und einen Kathodenraum trennt. Die dabei eingesetzten Membranen bzw. Diaphragmen können nur von kleinen Ionen wie Natrium- und Hydroxidionen durchwandert werden, so dass es zu keiner Durchmischung der an der Anode bzw. Kathode entstehenden Lösungen kommt. Durch diese Trennung bildet sich im Anodenraum eine saure, oxidierende Lösung mit hervorragenden desinfizierenden Eigenschaften sowie im Kathodenraum wird eine basische, reduzierende Lösung hergestellt. Die im Anodenraum hergestellte Lösung wird als Anolyt und die im Kathodenraum hergestellte Lösung als Katholyt bezeichnet. Die mit diesem Verfahren hergestellten Lösungen sind auch als elektrochemisch aktivierte (ECA) Lösungen bekannt.

**[0003]** Die antimikrobielle Wirksamkeit der Anolyt-Lösung liegt im Zusammenwirken der oxidativen Ionen (hypochlorige Säure), die ein relativ hohes Redoxpotential aufweisen, und des niedrigen pH-Werts begründet. Es hat sich gezeigt, dass ECA-Lösungen 99,99% der Keime töten und dabei über 100-mal effektiver sind als herkömmliche Chlorbleiche, beispielsweise. Dank ihrer nicht-selektiven anti-mikrobiellen Wirksamkeit tragen sie außerdem nicht zur Bildung von Resistenzen bei.

**[0004]** Wissenschaftlich belegt ist die Wirksamkeit von ECA-Lösungen gegen Bakterien, Pilze, Viren, Algen und Sporen. Daher werden ECA-Lösungen u.a. bei der Trinkwasseraufbereitung und zur Desinfektion von z.B. medizinischen Geräten in Krankenhäusern eingesetzt. Auch in der Pflanzenzucht und in der Tierhaltung werden ECA-Lösungen eingesetzt. In bestimmten Ländern finden ECA-Lösungen auch bei der Herstellung von Lebensmitteln Verwendung, wobei ECA-Lösungen dabei sowohl in direkten als auch in indirekten Kontakt mit Lebensmitteln kommen können.

**[0005]** Neben der Verwendung als Desinfektionsmittel hat sich der Einsatz von ECA-Lösungen zur Behandlung von Wunden und Verbrennungswunden als sehr effektiv herausgestellt, sodass sich diese auch in der medizinischen Behandlung von Menschen und Tieren bewährt haben.

**[0006]** Die DE 102013100834 A1 offenbart beispielsweise eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung einer Natriumhypochlorid-Lösung mittels einer Kammerzellenelektrolysezelle. Die hergestellte Lösung kann zur Desinfektion von Flüssigkeiten oder Oberflächen verwendet werden.

**[0007]** Aus der DE 102006058454 A1 ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung einer schwachen Natriumhypochloritlösung bekannt, welche zum Beispiel als Desinfektionsmittel eingesetzt werden kann.

**[0008]** Der vielfältige Einsatz von ECA-Lösungen in verschiedensten Bereichen zeigt, die Nützlichkeit von wässrigen Lösungen umfassend hypochlorige Säure. Jedoch hat sich gezeigt, dass die mit bisherigen Verfahren hergestellten Lösungen eine verhältnismäßig geringe Lagerstabilität aufweisen, so dass die Konzentration von hypochloriger Säure bzw. von Hypochlorit in diesen

Lösungen über die Zeit signifikant geringer wird. Durch diese Konzentrationsabnahme verliert die Lösung an Wirksamkeit und kann nicht mehr zweckmäßig eingesetzt werden.

**[0009]** Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht eine lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit herzustellen.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Daher betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit umfassend die Schritte:

- a. Einbringen einer wässrigen NaCl Lösung in eine Elektrolysezelle, welche einen Kathodenraum und einen Anodenraum umfasst, welche durch einen Separator voneinander getrennt sind, wobei die wässrige NaCl Lösung über eine erste Zuleitung in den Kathodenraum und über eine zweite Zuleitung in den Anodenraum eingebracht wird, und wobei die wässrige NaCl Lösung mehr als 100 ppm NaCl umfasst aufweist,
- b. Anlegen eines Gleichstroms an eine Kathode im Kathodenraum und an eine Anode im Anodenraum zur Erzeugung einer Kathodenlösung im Kathodenraum und einer Anodenlösung im Anodenraum, und
- c. Vermischen eines Teils der Kathodenlösung mit der wässrigen NaCl Lösung vor deren Einbringung in den Anodenraum und/oder mit der Anodenlösung im Anodenraum und/oder mit der Anodenlösung in einer dem Anodenraum zugeordneten Ableitung oder Zugabe einer NaOH Lösung in den Anodenraum und/oder in eine dem Anodenraum zugeordneten Ableitung,

um eine über Ableitung ableitbare lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit herzustellen, die einen pH-Wert von 5 bis 6 aufweist, wobei das Einbringen der wässrigen NaCl Lösung in die Elektrolysezelle und das Ableiten der lagerstabilen wässrigen Lösung aus der Elektrolysezelle mit einer Flussgeschwindigkeit von 0,1 m/s bis 2 m/s.

**[0011]** Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Flussgeschwindigkeit, die im erfindungsgemäßen Elektrolyseverfahren gewählt wird, die Stabilität der hergestellten wässrigen Lösung beeinflussen kann. D.h. wird eine bestimmte Flussgeschwindigkeit gewählt, bei der die Elektrolyse durchgeführt wird, kann dies zu einem stabilen Produkt führen, das eine niedrigere Abbaurate der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits aufweist.

**[0012]** Die erfindungsgemäße Aufgabe kann auch durch ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit umfassend die Schritte:

- a. Einbringen einer wässrigen NaCl Lösung in eine Elektrolysezelle, welche einen Kathodenraum und einen Anodenraum umfasst, welche durch eine Membran voneinander getrennt sind, wobei die wässrige NaCl Lösung über eine erste Zuleitung in den Kathodenraum und über eine zweite Zuleitung in den Anodenraum eingebracht wird, und wobei die wässrige NaCl Lösung mehr als 100 ppm NaCl umfasst und eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 30 mS/cm, vorzugsweise von weniger als 5 mS/cm, aufweist,
- b. Anlegen eines Gleichstroms an eine Kathode im Kathodenraum und an eine Anode im Anodenraum zur Erzeugung einer Kathodenlösung im Kathodenraum und einer Anodenlösung im Anodenraum, und
- c. Vermischen eines Teils der Kathodenlösung
  - mit der wässrigen NaCl Lösung vor deren Einbringung in den Anodenraum und/oder
  - mit der Anodenlösung im Anodenraum und/oder
  - mit der Anodenlösung in einer dem Anodenraum zugeordneten Ableitung, oder Zugabe einer NaOH Lösung
    - in den Anodenraum und/oder
    - in eine dem Anodenraum zugeordneten Ableitung

um eine über die Ableitung ableitbare lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit herzustellen, die einen pH-Wert von 5 bis 6 aufweist, gelöst werden.

**[0013]** Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass die Elektrolyse einer NaCl Lösung, die mehr als 100 ppm NaCl umfasst und eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 5 mS/cm aufweist, die Herstellung einer lagerstabilen Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit ermöglicht, wenn der pH-Wert der hergestellten Lösung auf 5 bis 6 eingestellt wird.

**[0014]** Insbesondere der pH-Wert der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lösung beeinflusst die Stabilität der darin befindlichen hypochlorigen Säure und/oder des Hypochlorits. Die größte Stabilität konnte bei einem pH-Wert von 5 bis 6 beobachtet werden. Daher wird der pH-Wert der im Zuge der Elektrolyse hergestellten erfindungsgemäßen wässrigen Lösung auf 5 bis 6 eingestellt. Die Einstellung des pH-Werts kann auf verschiedenster Art und Weise erfolgen.

**[0015]** Zum einen kann der pH-Wert durch Einleiten eines Teils der Kathodenlösung (Katholyt) in den Anodenraum eingestellt werden. Der Katholyt, der im Zuge der Elektrolyse gebildet wird, weist aufgrund der Bildung von Hydroxidionen einen hohen pH-Wert (mehr als 10) auf. Dieser hohe pH-Wert ermöglicht es den pH-Wert des Anolyten im Anodenraum auf 5 bis 6 zu erhöhen. Ohne diese Zuführung würde der pH-Wert des Anolyten auf unter 4 fallen. Die Zuführung des Katholyten in den Anolyten kann auf unterschiedlichster Weise erfolgen, wobei es besonders bevorzugt ist eine Verbindung zwischen Kathoden- und Anodenraum herzustellen und die Zufuhr des Katholyten in den Anodenraum über ein Ventil zu steuern, welches vorzugsweise pH-Wert gesteuert ist. Entsprechende Vorrichtungen sind im Stand der Technik hinreichend beschrieben (siehe z.B. EP 1 074 515).

**[0016]** Der Katholyt kann alternativ dazu mit der wässrigen NaCl Lösung vor deren Einbringung in den Anodenraum in Kontakt gebracht werden. Dies erfolgt beispielsweise dadurch, dass ein Teil des Katholyten vor dem Einbringen in den Anodenraum mit der wässrigen NaCl Lösung vermischt wird, welche anschließend in den Anodenraum eingeleitet wird. Somit wird der pH-Wert des Anolyten über die Zuleitung der wässrigen NaCl Lösung eingestellt. Die Menge an Katholyten, die mit der wässrigen NaCl Lösung in Kontakt gebracht wird, wird vorzugsweise über ein Ventil gesteuert, welches mit einem Sensor gekoppelt ist, der den pH-Wert der aus dem Anodenraum abgeleiteten erfindungsgemäßen lagerstabilen wässrigen Lösung misst.

**[0017]** Es hat sich erfindungsgemäß gezeigt, dass es auch möglich ist, den pH-Wert der erfindungsgemäßen lagerstabilen wässrigen Lösung durch Mischen des Anolyten mit einem Teil des Katholyten einzustellen. Dabei wird dem Anolyten eine bestimmte Menge an Katholyt zugeführt, die ausreichend ist, den pH-Wert des abgeleiteten Anolyten, die erfindungsgemäße wässrige Lösung, auf 5 bis 6 einzustellen. Zusätzlich zum Katholyten oder alternativ dazu kann der Anolyt mit einer NaOH- und/oder KOH-haltigen wässrigen Lösung versetzt werden, um den pH-Wert des Endprodukts auf 5 bis 6 einzustellen.

**[0018]** Alternativ dazu kann der pH-Wert auch durch Zugabe einer NaOH Lösung in den Anodenraum und/oder in eine dem Anodenraum zugeordneten Ableitung auf den Sollwert eingestellt werden.

**[0019]** Die NaOH Lösung weist dabei vorzugsweise eine NaOH Konzentration von 0,5 bis 5%, vorzugsweise von 1 bis 5%.

**[0020]** Die Anode und Kathode umfassen oder bestehen vorzugsweise aus Metallen wie Titan, wobei die Anode zusätzlich eine elektrokatalytisch aktive Schicht (für die Oxidation von Chloridionen) umfasst, welche Metalloxide wie z.B. Rutheniumoxid, Iridiumoxid, Titanoxid oder Mischungen davon, enthält.

**[0021]** Die Anodenkammer und die Kathodenkammer der erfindungsgemäß eingesetzten Elektrolysezelle werden durch einen Separator getrennt. Der Separator trennt die Lösung in einer Kammer von der Lösung in der anderen Kammer, wobei die Wanderung ausgewählter Ionen zwischen den Kammern möglich ist. Als Separatoren können beispielsweise semipermeable Diaphragmen oder ionenselektive Membranen eingesetzt werden. Die eingesetzten Separatoren können eine auf Metalloxiden, wie Aluminiumoxid, basierende Keramik umfassen, die gegebenenfalls weitere Oxide wie Zirconiumoxid und Yttriumoxid enthalten. Ionenselektive Membrane

können beispielsweise perfluorierten Kohlenwasserstoff aufweisen, der gegebenenfalls ionische Sulfonatgruppen enthält. Bekannte Membrane sind z.B. jene von DuPont, die unter der Handelsbezeichnung Nafion® vertrieben werden.

**[0022]** Bei einem pH-Wert von über 7 bildet sich in Lösungen, welche hypochlorige Säure bzw. Hypochlorit umfassen, eine erhöhte Menge an Chlorat, welches die weitere Stabilität solcher Lösungen beeinträchtigt und welches in höheren Konzentrationen toxische Wirkung entfalten kann. Unterhalb von pH 6 zeigt sich dagegen eine erhöhte Bildung von Chlorgas, welches aus der Lösung austreiben kann, wodurch die Stabilität der erfindungsgemäßen Lösung ebenfalls negativ beeinflusst wird.

**[0023]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit herstellbar nach einem Verfahren der vorliegenden Erfindung.

#### KURZBESCHREIBUNG DER FIGUREN

**[0024]** Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Anlage zum Herstellen der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung.

#### BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0025]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können lagerstabile wässrige Lösungen umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit hergestellt werden. „Lagerstabil“ in Bezug auf die erfindungsgemäße wässrige Lösung bedeutet, dass die Konzentration der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits nach der Elektrolyse in der Lösung über einen längeren Zeitraum von beispielsweise 6 bis 12 Monaten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) weniger als 30% und maximal 10 bis 30% abnimmt. Es hat sich gezeigt, dass in Lösungen, die mit herkömmlichen nicht erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, die Konzentration der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits innerhalb von Tagen bzw. Wochen um teilweise mindestens 50% abnimmt. Derartige Lösungen können erfindungsgemäß nicht als lagerstabil bezeichnet werden. Eine ausreichende Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Lösung kann erfindungsgemäß in einem „Schnellverfahren“ dadurch festgestellt werden, indem deren Gehalt an hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit nach einer Lagerung bei einer Temperatur von 54°C bestimmt wird. Ist der Gehalt an hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit nach 14 Tagen Lagerung bei über 50% vom Ausgangswert (gemessen unmittelbar nach dessen Herstellung), kann die Lösung als lagerstabil bezeichnet werden.

**[0026]** Chlor kann in Wasser bzw. in wässrigen Lösungen gelöst in mehreren Formen vorkommen. Die drei verschiedenen Formen  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{HOCl}$  und  $\text{Cl}_2$  werden unter dem Begriff „aktives Chlor“ oder „Aktivchlor“ subsummiert. Die genaue Konzentration der einzelnen Formen dieses frei verfügbaren Chlors („free available chlorine“; FAC) hängt u.a. vom pH-Wert des Wassers bzw. der wässrigen Lösung ab und kann mit dem Verfahren gemäß DIN EN ISO 7939-1 als „Schnellverfahren“ bestimmt werden (siehe z.B. <https://echa.europa.eu/documents/10162/9e0ceb55-c2b2-8c43-9c93-26a758b6a058>). Dabei handelt es sich um ein titrimetrisches Verfahren bei dem das frei verfügbare Chlor mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin (DPD) in Kontakt gebracht wird, wobei eine rote Verbindung bei einem pH-Wert von 6,2 bis 6,5 entsteht. Die Titration erfolgt mit einer Standardlösung von Ammoniumeisen(II)-sulfat bis zum Verschwinden der roten Farbe.

**[0027]** Während der Lagerung kann der pH-Wert der erfindungsgemäß hergestellten Lösungen unter 5 sinken. Dies hat keinen Einfluss auf die Lagerstabilität an sich, da es sich gezeigt hat, dass der pH-Wert unmittelbar nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Lösung entscheidend ist. Zu diesem Zeitpunkt soll dieser sich von 5 bis 6 bewegen. Ist der pH-Wert höher als 6 bzw. niedriger als 5 beeinflusst dies negativ die Lagerstabilität.

**[0028]** Die Lagerstabilität hat verschiedene Vorteile. Wässrige Lösungen umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit, welche mit herkömmlichen Methoden hergestellt werden, müssen aufgrund der geringen Lagerstabilität in kurzer Zeit vom Produktionsort zum Einsatzort transportiert werden. Alternativ dazu werden die Lösungen vor Ort produziert und unmittelbar danach eingesetzt. Dies bedeutet, dass an jedem Einsatzort eine Produktionsanlage benötigt wird. Mit

dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Lösungen hergestellt, die über Monate stabil sind. Dadurch ergibt sich enormer logistischer Vorteil und erschließt auch neue Einsatzgebiete (z.B. medizinische Verwendung für Endverbraucher).

**[0029]** Die Elektrolysezelle, die erfindungsgemäß eingesetzt wird, wird mit einer Spannung von 5 bis 40 Volt, vorzugsweise von 10 bis 30 Volt, und einer Stromstärke von 40 bis 1000 Ampere, vorzugsweise von 50 bis 600 Ampere, betrieben. Es zeigte sich, dass in diesen Bereichen, die Bildung der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits besonders gut verläuft.

**[0030]** In Fig. 1 wird der schematische Aufbau einer Anlage gezeigt, die geeignet ist, die erfindungsgemäße wässrige Lösung herzustellen. Dabei wird zunächst Wasser mit einer vorzugsweise gesättigten NaCl Lösung vermischt und über die Leitungen 5 und 6 in den Kathodenraum 2 bzw. Anodenraum 3 der Elektrolysezelle 1 eingebracht. Der Anolyt, aus dem die erfindungsgemäße Lösung gewonnen wird und der hypochlorige Säure bzw. Hypochlorit umfasst, wird über die Ableitung 7 aus der Anodenkammer entfernt. V1 und V2 stellen Leitungen dar, mit denen Katholyt aus dem Kathodenraum entweder in Ableitung 7 und/oder in Zuleitung 6 zugeführt werden kann, um den pH- Wert des Anolyten einzustellen.

**[0031]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige NaCl Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 30 mS/cm, vorzugsweise von 1 bis 30 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 5 bis 30 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 10 bis 30 mS/cm, auf.

**[0032]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige NaCl Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von 1 bis 5 mS/cm, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 2 bis 4 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 2,5 bis 4 mS/cm, auf.

**[0033]** Die Stabilität von hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit in einer wässrigen Lösung hängt von der elektrischen Leitfähigkeit ab. Je höher diese Leitfähigkeit ist, desto instabiler wird die Lösung in Bezug auf hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit. Der unterste Bereich der elektrischen Leitfähigkeit wird durch die Mindestkonzentration von 100 ppm NaCl in der zu elektrolysierenden Lösung definiert. Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren sowohl für die Elektrolyse von NaCl Lösungen mit hoher Salzkonzentration (bei einer elektrischen Leitfähigkeit von bis zu 30 mS/cm) als auch für die Elektrolyse von NaCl Lösungen mit niedriger Salzkonzentration (bei einer elektrischen Leitfähigkeit von bis zu 5 mS/cm) geeignet ist, um eine lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit herzustellen.

**[0034]** Die elektrische Leitfähigkeit wird mit bekannten Verfahren (wie gemäß ISO 7888) bei einer Temperatur von ca. 22°C gemessen.

**[0035]** Je nach elektrischer Leitfähigkeit der eingesetzten NaCl Lösung umfasst diese unterschiedliche NaCl Konzentrationen und Abdampfdruckstände.

**[0036]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige NaCl Lösung 2000 bis 15000 ppm, vorzugsweise 3000 bis 15000 ppm, noch mehr bevorzugt von 4000 bis 12000 ppm, noch mehr bevorzugt von 5000 bis 10000 ppm, NaCl umfasst.

**[0037]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige NaCl Lösung einen Abdampfdruckstand von 2 bis 15 g/l, vorzugsweise von 3 bis 15 g/l, noch mehr bevorzugt von 5 bis 15 g/l, noch mehr bevorzugt von 5 bis 10 g/l, auf.

**[0038]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige NaCl Lösung 200 bis 2000 ppm, vorzugsweise 300 bis 1500 ppm, noch mehr bevorzugt von 300 bis 1000 ppm, noch mehr bevorzugt von 300 bis 700 ppm, NaCl.

**[0039]** Die NaCl Lösung, die zur Elektrolyse eingesetzt und in die Anoden- und Kathodenkammer eingebracht wird, umfasst vorzugsweise 200 bis 2000 ppm NaCl. Die relativ geringe Menge an NaCl in der Elektrolyselösung hat den Vorteil, dass auch die damit hergestellte erfindungsgemäße Lösung umfassend Hypochlorit bzw. hypochlorige Säure NaCl arm ist. Dies ist insbeson-

dere in Hinblick auf die Korrosivität der Lösung gegenüber z.B. Eisen oder Eisen-haltigen Objekten von Vorteil. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die erfindungsgemäß hergestellte Lösung eine signifikant geringere Korrosivität aufweist, als vergleichbare Lösungen aus dem Stand der Technik, die mit anderen Verfahren hergestellt wurden.

**[0040]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige NaCl Lösung einen Abdampfrückstand von 1200 bis 2000 mg/l, vorzugsweise von 1300 bis 1900 mg/l, noch mehr bevorzugt von 1400 bis 1800 mg/l, auf.

**[0041]** Der Abdampfrückstand, der durch Eindampfen (d.h. durch Entfernen der flüchtigen Verbindungen wie Wasser) eines Liters der wässrigen NaCl Lösung bestimmt werden kann, gibt die Menge an nicht flüchtigen Verbindungen, wie z.B. Salze, in der Lösung an. Da die Stabilität der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung von der Menge an vorhandenen Ionen beeinflusst werden kann, sollte der Abdampfrückstand in der wässrigen NaCl Lösung eine bestimmte Konzentration idealerweise nicht überschreiten.

**[0042]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die wässrige NaCl Lösung durch Mischen einer gesättigten wässrigen NaCl Lösung und Wasser hergestellt, wobei das Wasser eine Leitfähigkeit von weniger als 2 mS/cm, vorzugsweise von weniger als 1,5 mS/cm, noch mehr bevorzugt von weniger als 1 mS/cm, aufweist.

**[0043]** Die NaCl Lösung, die in die Elektrolysezelle eingebracht wird, wird vorzugsweise durch Mischen einer gesättigten wässrigen NaCl Lösung und Wasser. Das dabei eingesetzte Wasser sollte ebenfalls eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um zu verhindern, dass die Gesamtleitfähigkeit 5 mS/cm übersteigt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann das dabei eingesetzte Wasser entionisiert oder destilliert sein.

**[0044]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Wasser, welches zur Herstellung der wässrigen NaCl Lösung aus einer gesättigten NaCl Lösung verwendet wird, eine elektrische Leitfähigkeit zwischen 0,1 und 2 mS/cm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1,5 mS/cm, noch mehr bevorzugt zwischen 0,4 und 1 mS/cm, auf.

**[0045]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Wasser einen Abdampfrückstand von 5 bis 500 mg/l, vorzugsweise von 5 bis 300 mg/l, noch mehr bevorzugt von 10 bis 250 mg/l, auf.

**[0046]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige NaCl Lösung und/oder das Wasser einen pH-Wert von 6,8 bis 9,5, vorzugsweise von 7 bis 9,2, auf.

**[0047]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige NaCl Lösung und/oder das Wasser eine Karbonatkonzentration, d.h. Konzentration an  $\text{HCO}_3^-$ , von 10 bis 500 ppm, vorzugsweise von 20 bis 400 ppm, noch mehr bevorzugt von 30 bis 300 ppm, noch mehr bevorzugt von 40 bis 250 ppm, auf.

**[0048]** Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass die Karbonathärte (ausgedrückt als Konzentration an  $\text{HCO}_3^-$ ) der wässrigen NaCl Lösung, die in den Anoden- bzw. Kathodenraum eingeleitet wird, bzw. des Wassers, mit dem die wässrige NaCl Lösung hergestellt wird, einen Einfluss auf die Stabilität der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung haben kann. Die Karbonathärte (KH) ist der Anteil an Erdalkalitionen, die an Carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) und Hydrogencarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) gebunden und im Wasser gelöst sind.

**[0049]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige NaCl Lösung weniger als 0,3 ppm, vorzugsweise weniger als 0,3 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 0,2 ppm, Kupferionen, Nickelionen und/oder Eisenionen.

**[0050]** Auf die Stabilität von hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit in wässrigen Lösungen hat auch der Gehalt von Metallionen, insbesondere der Gehalt an Kupferionen, Nickelionen und Eisenionen. Ist deren Konzentration unter bestimmten Grenzwerten, erhöht sich die Lagerstabilität der erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Lösungen noch weiter.

**[0051]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige NaCl Lösung weniger als 0,02 ppm, vorzugsweise weniger als 0,01 ppm, Nitrationen und/oder Nitritionen.

**[0052]** Es ist von Vorteil, wenn die wässrige NaCl Lösung einen geringen Anteil an Nitrationen und/oder Nitritionen aufweist, um ein stabiles Elektrolyseprodukt zu erhalten.

**[0053]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige NaCl Lösung weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 400 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 300 ppm, Sulfationen, Phosphationen und/oder Orthosilikationen.

**[0054]** Die Stabilität der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung kann nochmals erhöht werden, wenn die wässrige NaCl Lösung weniger als 500 ppm Sulfationen, Phosphationen und/oder Orthosilikationen umfasst.

**[0055]** Gemäß einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige NaCl Lösung weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 40 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 30 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 20 ppm, Calciumionen und/oder Magnesiumionen.

**[0056]** Es hat sich gezeigt, dass eine zu hohe Konzentration an Calcium- bzw. Magnesiumionen in der wässrigen NaCl Lösung zu einem Produkt führen kann, welches eine geringere Stabilität aufweist.

**[0057]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wässrige NaCl Lösung 20 bis 200 ppm, vorzugsweise 50 bis 100 ppm, eines anorganischen Puffers.

**[0058]** Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass die Zugabe einer anorganischen Puffersubstanz zur eingesetzten NaCl Lösung die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Lösung positiv beeinflusst und diese noch weiter erhöht.

**[0059]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der anorganische Puffer Hydrogencarbonat. Vorzugsweise wird die Elektrolyselösung mit 10 bis 500 ppm, vorzugsweise 20 bis 400 ppm, noch mehr bevorzugt 30 bis 300 ppm, noch mehr bevorzugt 40 bis 250 ppm, Carbonationen in Form von z.B. Natriumhydrogencarbonat versetzt.

**[0060]** Insbesondere die Verwendung von Karbonaten, wie Hydrogencarbonaten, zeigte positive Effekte auf die Lagerstabilität, wobei vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat zur Anwendung kommt.

**[0061]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt das Einbringen der wässrigen NaCl Lösung in die Elektrolysezelle und das Ableiten der lagerstabilen wässrigen Lösung aus der Elektrolysezelle mit einer Flussgeschwindigkeit von 0,2 m/s bis 1,8 m/s, vorzugsweise von 0,2 m/s bis 1,5, noch mehr bevorzugt von 0,2 m/s bis 1,2, noch mehr bevorzugt von 0,2 m/s bis 1 m/s.

**[0062]** Die Flussgeschwindigkeit, die im erfindungsgemäßen Elektrolyseverfahren gewählt wird, beeinflusst zusätzlich die Stabilität der hergestellten wässrigen Lösung. D.h. wird eine bestimmte Flussgeschwindigkeit gewählt, bei der die Elektrolyse durchgeführt wird, kann dies zu einem noch stabileren Produkt führen, das eine niedrigere Abbaurate der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits aufweist.

**[0063]** Die Elektrolysezelle wird während des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise auf eine Temperatur von 2°C bis 20°C, noch mehr bevorzugt von 3°C bis 15°C, noch mehr bevorzugt von 5°C bis 10°C, gebracht.

**[0064]** Die Kühlung der Elektrolysezelle und damit des darin befindlichen Anolyten bzw. Katholyten führt ebenfalls zu einem stabileren Endprodukt und einer geringeren Chloratkonzentration im hergestellten Produkt. Alternativ oder zusätzlich kann auch die dem Kathoden- und Anodenraum zugeführte Salzlösung vor dessen Einbringung auf eine Temperatur von 2°C bis 20°C, noch mehr bevorzugt von 3°C bis 15°C, noch mehr bevorzugt von 5°C bis 10°C, gebracht werden. Durch

das kontinuierliche Zuführen gekühlter Salzlösung kann die Temperatur in der Elektrolysezelle entsprechend reduziert werden. Somit wäre es auch möglich von einer Kühlung der Elektrolysezelle abzusehen.

**[0065]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das molare Verhältnis zwischen Chlorationen und hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit in der lagerstabilen Lösung unmittelbar nach dessen Herstellung und/oder Ableitung aus der Elektrolysezelle weniger als 1:50, vorzugsweise weniger als 1:60, noch mehr bevorzugt weniger als 1:80, beträgt.

**[0066]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine lagerstabile wässrige Lösung herstellbar mit einem erfindungsgemäßen Verfahren.

**[0067]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die lagerstabile Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 4 mS/cm, vorzugsweise von weniger als 3 mS/cm, noch mehr bevorzugt von weniger als 2,5 mS/cm, auf.

**[0068]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die lagerstabile Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von 0,5 bis 4 mS/cm, vorzugsweise von 1 bis 3 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 1,2 bis 3 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 1,4 bis 2,5 mS/cm, auf.

**[0069]** Die Leitfähigkeit der lagerstabilen Lösung ist üblicherweise geringer als jene der wässrigen NaCl Lösung, die in die Anoden- bzw. Kathodenkammer eingebracht wird. Durch die Elektrolyse entsteht in der Anodenkammer aus den Chloridionen u.a. Chlor, welches während der Elektrolyse aus dem Anolyten austreibt. Dadurch werden aus dem System Ionen entfernt.

**[0070]** Gemäß einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die lagerstabile Lösung zwischen 50 und 1500 ppm, vorzugsweise zwischen 100 und 1000, noch mehr bevorzugt zwischen 150 und 800, noch mehr bevorzugt zwischen 200 und 600 ppm, hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit.

**[0071]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich eine stabile wässrige Lösung herzustellen, welche zwischen 50 und 1500 ppm hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit umfasst.

**[0072]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das Verhältnis zwischen hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit und Chloridionen in der lagerstabilen Lösung 1:1,2 bis 1:2,8, vorzugsweise 1:1 bis 1:1,5 bis 1:2,5, noch mehr bevorzugt 1:1,7 bis 1:2,1.

**[0073]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine lagerstabile Lösung hergestellt, welche vorzugsweise diese Verhältnisse zwischen hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit und Chloridionen aufweist. Im Zuge der Lagerung der Lösung kann sich dieses Verhältnis im Laufe der Zeit durch Abbau der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits verändern, entscheidend ist jedoch, dass dieses Verhältnis unmittelbar nach der Elektrolyse vorherrscht. Dieses Verhältnis wirkt sich ebenfalls positiv auf die Lagerstabilität aus.

**[0074]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das molare Verhältnis zwischen Chlorationen und hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit in der lagerstabilen Lösung weniger als 1:10, vorzugsweise weniger als 1:20, noch mehr bevorzugt weniger als 3:100.

**[0075]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steigt das molare Verhältnis zwischen Chlorationen und hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit in der lagerstabilen Lösung nach 18-monatiger Lagerung bei 22°C von weniger als 1:60 auf maximal 1:10 steigt.

**[0076]** Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass die erfindungsgemäße Lösung bzw. die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Lösung unmittelbar nach dessen Herstellung einen relativ geringen Gehalt an Chlorat aufweist. Mit Verfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, werden Lösungen hergestellt, die bereits zu Beginn der Lagerung, d.h. unmittelbar

nach deren Herstellung, einen relativ hohen Chloratgehalt aufweisen. Zudem zeigte sich, dass die erfindungsgemäße Lösung bzw. die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Lösung auch nach 18 monatiger Lagerung überraschender Weise noch immer einen vergleichsweise geringen Chloratgehalt aufweisen.

**[0077]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die lagerstabile wässrige Lösung Chlorat in einer Konzentration von weniger als 50 ppm, vorzugsweise von weniger als 40 ppm, noch mehr bevorzugt von weniger als 30 ppm, noch mehr bevorzugt von weniger als 25 ppm, noch mehr bevorzugt von weniger als 20 ppm.

**[0078]** In Lösung disproportioniert hypochlorige Säure bzw. Hypochlorit über die Zeit zu Chlorat und Chlorid. Aufgrund der bei der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung getroffenen Maßnahmen ist die Konzentration von Chlorat relativ gering verglichen mit herkömmlichen Verfahren hergestellte Lösungen, bei denen es rasch zum Abbau der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits kommt. Chlorat hat in hohen Konzentrationen toxische Wirkungen, wodurch ein therapeutischer Einsatz, beispielsweise, eingeschränkt wäre. Die erfindungsgemäße Lösung weist nach der Herstellung und auch während der Lagerung stets einen Chloratgehalt von weniger als 50 ppm auf.

**[0079]** Für die Haltbarkeit der erfindungsgemäßen Lösung hat sich gezeigt, dass ein Mengenverhältnis von Chlorat zu FAC von weniger als 3,5 während der Herstellung bzw. unmittelbar danach besonders vorteilhaft ist, da bei diesem Verhältnis hypochlorige Säure bzw. Hypochlorit am geringsten abgebaut wird.

**[0080]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die lagerstabile wässrige Lösung einen pH- Wert von 4 bis 6 auf.

**[0081]** Unmittelbar nach Herstellung der erfindungsgemäßen Lösung kann der pH-Wert der Lösung abfallen. Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass der Ausgangs pH-Wert unmittelbar nach Herstellung für die Lagerstabilität wichtig ist.

**[0082]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die lagerstabile wässrige Lösung weniger als 0,3 ppm, vorzugsweise weniger als 0,2 ppm, Kupferionen, Nickelionen und/oder Eisenionen.

**[0083]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die lagerstabile wässrige Lösung weniger als 0,1 ppm, vorzugsweise weniger als 0,05 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 0,01 ppm, Nitrationen und/oder Nitritionen.

**[0084]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die lagerstabile wässrige Lösung weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 400 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 300 ppm, Sulfationen, Phosphationen und/oder Orthosilikationen.

**[0085]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die lagerstabile wässrige Lösung weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 40 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 30 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 20 ppm, Calciumionen und/oder Magnesiumionen.

**[0086]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die lagerstabile wässrige Lösung ein Redoxpotential von 1.000 bis 1.500 mV, vorzugsweise von 1.100 bis 1.400 mV, noch mehr bevorzugt von 1.150 bis 1.300 mV, auf.

**[0087]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die lagerstabile wässrige Lösung einen Abdampfdruckstand von 200 bis 1500 mg/l, vorzugsweise von 500 bis 1250 mg/l, noch mehr bevorzugt von 600 bis 1.200 mg/l, auf.

**[0088]** Die erfindungsgemäße stabile Lösung kann für sämtliche Zwecke verwendet werden wie bekannte Lösungen umfassend hypochlorige Säure und Hypochlorit, insbesondere als Desinfektionsmittel, zur Wasserdesinfektion, Oberflächendesinfektion, Wunddesinfektion, Wundheilung, Pflanzenzucht, und dgl.

## BEISPIELE

## MATERIAL &amp; METHODEN

## Bestimmung der Lagerstabilität

**[0089]** Um die Langzeitstabilität bzw. die Lagerstabilität eines Produktes in einem beschleunigten Verfahren testen zu können, wird eine normale Langzeitalterung durch Erwärmen des Produkts über einen bestimmten Zeitraum simuliert. Dieser Test liefert zuverlässige Daten bezüglich der Lagerstabilität eines Produkts. Für die Durchführung des Tests wird eine Produktprobe in eine Glasflasche gegeben, anschließend verschlossen und bei konstanter Temperatur für eine definierte Zeit in einem Wärmeschrank erwärmt wird. Die Bestimmung der Lagerstabilität wurde in diesen Beispielen nach dem CIPAC MT46.3 Verfahren (CIPAC; Collaborative International Pesticides Analytical Council) durchgeführt.

**[0090]** In den folgenden Beispielen, in denen der Einfluss verschiedener Parameter auf die Stabilität von hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit untersucht wurde, wurden ca. 500 ml der jeweiligen Proben in jeweils eine Glasflasche gegeben, welche anschließend mit einem Deckel mit einem Polyethyleinsatz verschlossen wurde. Die verschlossenen Glasflaschen wurden bei einer Temperatur von 54°C (+/- 2°C) für maximal 14 Tage in einen Ofen gestellt. Am Beginn, d.h. vor dem Abfüllen der Proben in die Flaschen, nach 2 Tagen, nach 7 Tagen und nach 14 Tagen wurden die Glasflaschen aus dem Ofen entfernt und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Anschließend wurden die gealterten Lösungen aus den Glasflaschen untersucht.

## Bestimmung des frei verfügbaren Chlors

**[0091]** Die Konzentration des frei verfügbaren Chlors in den Proben wurde mit dem Verfahren gemäß DIN EN ISO 7939-1 bestimmt. Dabei wurde der pH-Wert der Probenlösungen auf ca. 6,2 bis 6,5 eingestellt und mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin (DPD) versetzt. Durch die Zugabe von DPD färbte sich die Probenlösung rot. Durch nachfolgender Titration mit einer Standardlösung von Ammoniumeisen(II)-sulfat bis zum Verschwinden der roten Farbe wurde der Gehalt an frei verfügbarem Chlor bestimmt.

**[0092]** Der Gehalt an frei verfügbarem Chlor wurde durch Multiplikation mit dem Faktor 0,74 in den Gehalt an hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit bestimmt.

**[0093]** Beispiel 1: Einfluss des pH-Werts auf die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung

**[0094]** Um den Einfluss des pH-Werts auf die Lagerstabilität der wässrigen Lösung umfassend hypochlorige Säure bzw. Hypochlorit zu untersuchen, wurden Lösungen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Der pH-Wert der Lösungen wurde durch die Zugabe der Kathodenlösung in die Anodenlösung jeweils auf 4, 5, 6, 7 und 7,4 eingestellt. Diese Lösungen wurden dem oben beschriebenen Alterungsverfahren ausgesetzt. Die Temperatur der Lösungen in den Gasflaschen wurde dabei konstant bei 54°C gehalten und die Konzentrationen an frei verfügbarem Chlor und somit der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits wurden vor dem Alterungsprozess, nach 2, 7 und 14 Tagen bestimmt. Zur Herstellung der Lösungen umfassend hypochlorige Säure bzw. Hypochlorit wurde in jedem Verfahrensschritt destilliertes Wasser verwendet. Die Elektrolyse wurde bei 20 Volt und 60 Ampere Gleichstrom durchgeführt. Die Flussgeschwindigkeit betrug 0,8 m/s. In folgender Tabelle sind die gemessenen Werte aufgelistet:

**[0095]** Tabelle A:

Tag	pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 7,4	
	Cl <sub>2</sub> [ppm]	ΔFAC [%]	Cl <sub>2</sub> [ppm]	ΔFAC [%]	Cl <sub>2</sub> [ppm]	ΔFAC [%]	Cl <sub>2</sub> [ppm]	ΔFAC [%]	Cl <sub>2</sub> [ppm]	ΔFAC [%]
0	539	100	537	100	550,5	100	504	100	496	100
2	450	83	530	98,7	491,5	89	364,5	72	350	71
7	420	78	470	88,0	450,5	81	271,5	54	230	46
14	370	69	400	74,5	442,5	80	232	46	169,5	34

**[0096]** Aus Tabelle A ist klar erkennbar, dass durch die Einstellung des pH-Werts auf pH 5 bis 6 eine signifikant höhere Lagerstabilität in Hinblick auf den Abbau von hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit erzielt werden kann. Die Einstellung des pH-Werts ist essenziell, um die Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Lösung zu ermöglichen.

**[0097]** Zusätzlich zum Gehalt des freien verfügbaren Chlorids (FAC) wurde der Chloratgehalt gemäß ISO 10304-4 gemessen. Dabei wurde überraschender Weise festgestellt, dass dieser bei allen Proben mit pH 5 und 6 unter 50 ppm lag. Bis zu Tag 7 betrug der Chloratgehalt bei pH 5 und 6 sogar weniger als 20 ppm. Im Gegensatz dazu wurde in den Proben mit pH 7 und 7,4 teilweise bereits ab Tag 0 und 2 ein Chloratgehalt mittels Ionenchromatographie von mindestens 50 ppm bestimmt.

**[0098]** Beispiel 2: Einfluss der Karbonathärte auf die Lagerstabilität der wässrigen Lösung

**[0099]** Auch die Karbonathärte, ausgedrückt in der Konzentration an vorhandenem  $\text{HCO}_3^-$ , des im Verfahren eingesetzten Wassers bzw. der eingesetzten NaCl-Lösung kann die Lagerstabilität der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lösung in Bezug auf den Abbau der hypochlorigen Säure bzw. des Hypochlorits beeinflussen. Daher wurde zur Herstellung der NaCl-hältigen Elektrolyselösung destilliertes Wasser verwendet, welches unterschiedliche Konzentrationen  $\text{HCO}_3^-$  (zugegeben in Form von Natriumhydrogencarbonat) umfasste. Der pH-Wert der hergestellten wässrigen Lösung wurde - wie in Beispiel 1 beschrieben - auf ca. 6,5 eingestellt. Die durch Elektrolyse hergestellte Lösung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, einem beschleunigten Alterungsprozess ausgesetzt. Die Temperatur wurde während des Stabilitätstests konstant bei 54°C gehalten. Die FAC-Messungen wurden nach 0 und 14 Tagen durchgeführt.

**[00100]** Tabelle B:

$\text{HCO}_3^-$ [ppm]	$\Delta\text{FAC}$ [%]
0	0,36
50	0,26
100	0,31
250	0,38
500	0,67

**[00101]** Tabelle B zeigt die Änderung des FAC in % ausgedrückt nach 2 Wochen Lagerung bei 54°C wie oben beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Menge an vorhandenen  $\text{HCO}_3^-$  die Lagerstabilität der erfindungsgemäß hergestellten Lösungen beeinflussen kann, wodurch gegebenenfalls die Stabilität zusätzlich erhöht werden kann.

**[00102]** Beispiel 3: Einfluss von diversen Anionen und Kationen auf die Lagerstabilität der wässrigen Lösung

**[00103]** Zur Untersuchung des Einflusses diverser Anionen und Kationen auf die Lagerstabilität einer erfindungsgemäß mittels Elektrolyse hergestellten wässrigen Lösung wurde Elektrolyselösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Kupfer-, Nickel-, Eisen-, Calcium-, Magnesium-, Nitrat-, Nitrit-, Sulfat-, Phosphat und Orthosilikationen hergestellt. Hierfür wurde destilliertes Wasser neben NaCl und mit unterschiedlichen Konzentrationen der hier erwähnten Ionen in Form von Chlorid- bzw. Natriumsalzen versetzt und anschließend in den Anoden- und Kathodenraum einer Elektrolysezelle eingebracht und wie in Beispiel 1 beschrieben einer Elektrolyse unterzogen. Die dadurch hergestellten wässrigen Lösungen, die einen pH-Wert von ca. 6 aufwiesen, wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, einem beschleunigten Alterungsprozess ausgesetzt. Die Temperatur wurde konstant bei 54°C gehalten und nach 14 Tagen wurde Veränderung an vorhandenem FAC in Bezug auf ein Produkt gemäß Beispiel 1 mit pH 6 und verglichen („Referenz“).

[00104] Tabelle C:

Anion/Kation	Konzentration	Bewertung
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5 ppb	n
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20 ppb	j
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50 ppb	j
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10/10 ppb	j
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /	5 ppb	n
Fe <sup>3+</sup>	150 ppb	n
Fe <sup>3+</sup>	250 ppb	j
Ni <sup>2+</sup>	500 ppb	j
Cu <sup>2+</sup>	100 ppb	n
Cu <sup>2+</sup>	500 ppb	j
Cu <sup>2+</sup> /Fe	50/50 ppb	n
Cu <sup>2+</sup> /Fe/ Ni <sup>2+</sup>	50/50/50 ppb	n
Ni <sup>2+</sup>	100 ppb	n
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 ppm	n
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	450 ppm	j
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 ppm	n
SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100 ppm	n
SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500 ppm	j
SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100/100/100 ppm	n
SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200/250/300 ppm	j
Ca <sup>2+</sup>	10 ppm	n
Ca <sup>2+</sup>	20 ppm	n
Ca <sub>2+</sub>	40 ppm	j
Mg <sup>2+</sup>	10 ppm	n
Mg <sup>2+</sup>	20 ppm	n
Mg <sup>2+</sup>	40 ppm	j
Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	10/5 ppm	n
Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	20/5 ppm	n
Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	20/10 ppm	j

[00105] n ..... keine oder +/- 10% FAC-Änderung gegenüber Referenz

[00106] j ..... Abnahme FAC >10% gegenüber Referenz

[00107] Beispiel 4: Einfluss der Flussgeschwindigkeit auf die Lagerstabilität der wässrigen Lösung

[00108] Bei der Elektrolyse zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lösungen wird die Salzlösung mit einer bestimmten Flussgeschwindigkeit in die Anoden- und in die Kathodenkammer eingebracht. Mit derselben Flussgeschwindigkeit wird die erfindungsgemäße wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure bzw. Hypochlorit aus dem Anodenraum gewonnen. Zur Untersuchung des Einflusses der Flussgeschwindigkeit während der Elektrolyse auf die Lagerstabilität des Elektrolyseprodukts wurde die Elektrolyse bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Die Elektrolyseprodukte wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, einem beschleunigten Alterungsprozess ausgesetzt. Die Flussgeschwindigkeiten des Einbringens und Ableitens der lagerstabilen wässrigen Lösung in und aus der Elektrolysezelle variierten zwischen 0,61 m/s und 0,88 m/s. Die Temperatur bei der Stabilitätsprüfung wurde konstant bei 54°C gehalten und nach 0 und 14 Tagen der Gehalt an FAC und Chlorat bestimmt. Zur Her-

stellung der Elektrolyselösungen wurde destilliertes Wasser verwendet.

**[00109]** Tabelle D:

Probe	m/s	pH	FAC [ppm]	Ratio ClO <sub>3</sub> /FAC	Delta FAC 52°C/14d	Delta Chlorat	Chlorat nach 14d/54°C [ppm]
pH5-1	0,61	5	499	0,04	0,28	1,544	31
pH5-2	0,79	5	511	0,034	0,25	1,65714	29
pH5-3	0,88	5	488	0,028	0,23	1,88406	26
pH6-1	0,61	6	526	0,042	0,37	1,72727	38
pH6-2	0,79	6	517	0,033	0,32	1,90751	33
pH6-3	0,88	6	504	0,031	0,29	1,81818	28
pH7-1	0,61	7	476	0,062	0,54	4,91422	145
pH7-2	0,79	7	477	0,05	0,5	5,71225	135
pH7-3	0,88	7	480	0,04	0,47	6,31579	120

**[00110]** Tabelle D zeigt, dass die Flussgeschwindigkeit einen zusätzlichen Einfluss auf die Lagerstabilität des Elektrolyseprodukts hat und zu einem noch stabileren Produkt führen kann. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der Flussgeschwindigkeit zu einem stabileren Produkt führt, welches eine geringere Chloratkonzentration aufweist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen wässrigen Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit umfassend die Schritte:
  - a. Einbringen einer wässrigen NaCl Lösung in eine Elektrolysezelle (1), welche einen Kathodenraum (2) und einen Anodenraum (3) umfasst, welche durch einen Separator (4) voneinander getrennt sind, wobei die wässrige NaCl Lösung über eine erste Zuleitung (5) in den Kathodenraum (2) und über eine zweite Zuleitung (6) in den Anodenraum (3) eingebracht wird, und wobei die wässrige NaCl Lösung mehr als 100 ppm NaCl umfasst,
  - b. Anlegen eines Gleichstroms an eine Kathode im Kathodenraum (2) und an eine Anode im Anodenraum (3) zur Erzeugung einer Kathodenlösung im Kathodenraum (2) und einer Anodenlösung im Anodenraum (3), und
  - c. Vermischen eines Teils der Kathodenlösung mit der wässrigen NaCl Lösung vor deren Einbringung in den Anodenraum (3) und/oder mit der Anodenlösung im Anodenraum (3) und/oder mit der Anodenlösung in einer dem Anodenraum (3) zugeordneten Ableitung (7) oder Zugabe einer NaOH Lösung in den Anodenraum (3) und/oder in eine dem Anodenraum (3) zugeordneten Ableitung (7),  
um eine über Ableitung (7) ableitbare lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit herzustellen, die einen pH-Wert von 5 bis 6 aufweist, wobei das Einbringen der wässrigen NaCl Lösung in die Elektrolysezelle (1) und das Ableiten der lagerstabilen wässrigen Lösung aus der Elektrolysezelle (1) mit einer Flussgeschwindigkeit von 0,1 m/s bis 2 m/s.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 30 mS/cm, vorzugsweise von 1 bis 30 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 5 bis 30 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 10 bis 30 mS/cm, aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung 200 bis 2000 ppm, vorzugsweise 300 bis 1500 ppm, noch mehr bevorzugt von 300 bis 1000 ppm, noch mehr bevorzugt von 300 bis 700 ppm, NaCl oder 2000 bis 15000 ppm, vorzugsweise 3000 bis 15000 ppm, noch mehr bevorzugt von 4000 bis 12000 ppm, noch mehr bevorzugt von 5000 bis 10000 ppm, NaCl umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung einen Abdampfrückstand von 1200 bis 2000 mg/l, vorzugsweise von 1300 bis 1900 mg/l, noch mehr bevorzugt von 1400 bis 1800 mg/l, oder von 2 bis 15 g/l, vorzugsweise von 3 bis 15 g/l, noch mehr bevorzugt von 5 bis 15 g/l, noch mehr bevorzugt von 5 bis 10 g/l, aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung durch Mischen einer gesättigten wässrigen NaCl Lösung, und Wasser hergestellt wird, wobei das Wasser eine Leitfähigkeit von weniger als 2 mS/cm, vorzugsweise von weniger als 1,5 mS/cm, noch mehr bevorzugt von weniger als 1 mS/cm, aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wasser eine elektrische Leitfähigkeit zwischen 0,1 und 2 mS/cm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1,5 mS/cm, noch mehr bevorzugt zwischen 0,4 und 1 mS/cm, aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wasser einen Abdampfrückstand von 5 bis 500 mg/l, vorzugsweise von 5 bis 300 mg/l, noch mehr bevorzugt von 10 bis 250 mg/l, aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung und/oder das Wasser einen pH-Wert von 6,8 bis 9,5, vorzugsweise von 7 bis 9,2, aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung und/oder das Wasser eine 10 bis 500 ppm, vorzugsweise 20 bis 400 ppm, noch

- mehr bevorzugt 30 bis 300 ppm, noch mehr bevorzugt 40 bis 250 ppm, Carbonationen aufweist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung weniger als 0,3 ppm, vorzugsweise weniger als 0,25 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 0,2 ppm, Kupferionen, Nickelionen und/oder Eisenionen, und/oder weniger als 0,02 ppm, vorzugsweise weniger als 0,01 ppm, Nitrationen und/oder Nitritionen, und/oder weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 400 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 300 ppm, Sulfationen, Phosphationen und/oder Orthosilikationen, und/oder weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 40 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 30 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 20 ppm, Calciumionen und/oder Magnesiumionen umfasst.
  11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige NaCl Lösung 20 bis 200 ppm, vorzugsweise 50 bis 100 ppm, eines anorganischen Puffers umfasst.
  12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der anorganische Puffer Hydrogencarbonat umfasst.
  13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Einbringen der wässrigen NaCl Lösung in die Elektrolysezelle (1) und das Ableiten der lagerstabilen wässrigen Lösung aus der Elektrolysezelle (1) mit einer Flussgeschwindigkeit von 0,2 m/s bis 1,8 m/s, vorzugsweise von 0,2 m/s bis 1,5, noch mehr bevorzugt von 0,2 m/s bis 1,2, noch mehr bevorzugt von 0,2 m/s bis 1 m/s, erfolgt.
  14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elektrolysezelle (1) während des Verfahrens auf eine Temperatur von 2°C bis 20°C, vorzugsweise von 3°C bis 15°C, noch mehr bevorzugt von 5°C bis 10°C, gebracht wird.
  15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das molare Verhältnis zwischen Chlorationen und hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit in der lagerstabilen Lösung unmittelbar nach dessen Herstellung und/oder Ableitung aus der Elektrolysezelle (1) weniger als 1:50, vorzugsweise weniger als 1:60, noch mehr bevorzugt weniger als 1:80, beträgt.
  16. Lagerstabile wässrige Lösung umfassend hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit, herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.
  17. Lagerstabile wässrige Lösung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die lagerstabile Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 4 mS/cm, vorzugsweise von weniger als 3 mS/cm, noch mehr bevorzugt von weniger als 2,5 mS/cm, aufweist.
  18. Lagerstabile wässrige Lösung nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die lagerstabile Lösung eine elektrische Leitfähigkeit von 0,5 bis 4 mS/cm, vorzugsweise von 1 bis 3 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 1,2 bis 3 mS/cm, noch mehr bevorzugt von 1,4 bis 2,5 mS/cm, aufweist.
  19. Lagerstabile wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die lagerstabile Lösung zwischen 50 und 1500 ppm, vorzugsweise zwischen 100 und 1000, noch mehr bevorzugt zwischen 150 und 800, noch mehr bevorzugt zwischen 200 und 600 ppm, hypochlorige Säure und/oder Hypochlorit umfasst.
  20. Lagerstabile wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass das molare Verhältnis zwischen hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit und Chloridionen in der lagerstabilen Lösung 1:1,2 bis 1:2,8, vorzugsweise 1:1 bis 1:1,5 bis 1:2,5, noch mehr bevorzugt 1:1,7 bis 1:2,1, beträgt.
  21. Lagerstabile wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass das molare Verhältnis zwischen Chlorationen und hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit in der lagerstabilen Lösung weniger als 1:10, vorzugsweise weniger als 1:20, noch mehr bevorzugt weniger als 3:100, beträgt.

22. Lagerstabile wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass das molare Verhältnis zwischen Chlorationen und hypochloriger Säure und/oder Hypochlorit in der lagerstabilen Lösung nach 18-monatiger Lagerung bei 22°C von weniger als 1:60 auf maximal 1:10 steigt.
23. Lagerstabile wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 16 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die lagerstabile wässrige Lösung Chlorat in einer Konzentration von weniger als 50 ppm, vorzugsweise von weniger als 40 ppm, noch mehr bevorzugt von weniger als 30 ppm, noch mehr bevorzugt von weniger als 25 ppm, noch mehr bevorzugt von weniger als 20 ppm, umfasst.

**Hierzu 1 Blatt Zeichnungen**

