


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

(51) Internationale Patentklassifikation³ : C01B 11/00; A01N 59/00, 25/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/ 03274 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. August 1984 (30.08.84)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP84/00046 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1984 (23.02.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 06 753.8 P 33 07 569.7-41 P 34 03 631.8 (32) Prioritätsdaten: 25. Februar 1983 (25.02.83) 3. März 1983 (03.03.83) 2. Februar 1984 (02.02.84) (33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: BERGER, Peter [DE/DE]; Rathausstrasse 44, D-6900 Heidelberg (DE). (74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Geyer, Hagemann & Kehl, Postfach 860 329, D-8000 München 86 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MODIFIED AQUEOUS CHLORITE SOLUTION, SOLUTION PRODUCED THEREBY AND UTILIZATION THEREOF		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MODIFIZIERTEN WÄSSRIGEN CHLORITLÖSUNG, DIE DANACH HERGESTELLTE LÖSUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG		
(57) Abstract Method for producing an aqueous stabilized and modified chlorite solution with a certain content of peroxy compound, a weakly acid aqueous solution of a very stable peroxy compound being provided, and an aqueous chlorite solution being added to said solution as long as a pH value of 7 is not exceeded during the formation of a greenish solution. The peroxy compound are particularly the peroxy carbonate, the percarbonate and the perborates of alkali or alkaline-earth metals, as well as hydrogen peroxyde. The chlorite solutions obtained according to the process disclosed hereabove are stable in the long term and have a high oxidation activity, also particularly when they are used as biocides. The biocide activity may be conveniently used for the purification of waters as well as for the external treatment of skin diseases.		
(57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten, modifizierten wässrigen Chloritlösung mit einem Gehalt an einer Peroxyverbindung, wobei eine schwach saure wässrige Lösung einer darin weitgehend stabilen Peroxyverbindung vorgegeben und dieser Lösung eine wässrige Lösung eines Chlorits so lange zudosiert wird, bis unter Bildung einer grünlichen Lösung der pH-Wert von 7 überschritten ist. Als Peroxyverbindungen kommen insbesondere Perosulfate, Percarbonate und Perborate von Alkali- oder Erdalkalimetallen sowie Wasserstoffperoxid in Frage. Die nach obigen Verfahren erhaltenen Chloritlösungen sind langfristig stabil und zeigen hohe oxidative Wirksamkeit, insbesondere auch bei der Verwendung als Biozid. Die biozide Wirkung kann mit besonderem Vorteil bei der Wasseraufbereitung sowie bei der äusserlichen Behandlung von Hautkrankheiten genutzt werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	ML Mali
AU Australien	GA Gabun	MR Mauritien
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	MW Malawi
BE Belgien	HU Ungarn	NL Niederlande
BG Bulgarien	IT Italien	NO Norwegen
BR Brasilien	JP Japan	RO Rumänien
CF Zentrale Afrikanische Republik	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SD Sudan
CG Kongo	KR Republik Korea	SE Schweden
CH Schweiz	LI Liechtenstein	SN Senegal
CM Kamerun	LK Sri Lanka	SU Soviet Union
DE Deutschland, Bundesrepublik	LU Luxemburg	TD Tschad
DK Dänemark	MC Monaco	TG Togo
FI Finnland	MG Madagaskar	US Vereinigte Staaten von Amerika

1

5

Titel: Verfahren zur Herstellung einer modifizierten wässrigen Chloritlösung, die danach hergestellte Lösung sowie deren Verwendung

10

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten, modifizierten wässrigen Chloritlösung mit einem Gehalt an einer Peroxyverbindung, die nach diesem Verfahren erhaltene Chloritlösung sowie deren vielfältige Verwendungsmöglichkeiten als Biozid.

15

20

Zugrundeliegender Stand der Technik

Modifizierte wässrige Chloritlösungen, insbesondere auch mittels Peroxyverbindungen stabilisierte wässrige Natriumchloritlösungen, finden in der Technik wie auch in anderen Bereichen vielfältige Verwendung, so z.B. für oxidative Zwecke. Derartige Lösungen werden unter anderem zur Aufbereitung von Wasser zu Trinkwasserzwecken sowie von Schwimmbadwasser und auch von Betriebswasser zum Entkeimen herangezogen.

25

30

35



1 Ihre Stabilität ist verbesserungsbedürftig. Daher hat
es nicht an Versuchen gefehlt, diesen Mangel zu behe-
ben. Allgemein bekannt ist die Verwendung alkalischer
Stabilisierungsmittel, wie z.B. Natriumcarbonat, sowie
5 von Wasserstoffperoxid und davon abgeleiteten anor-
ganischen Verbindungen, wie z.B. Perboraten.

Des weiteren ist es bekannt, daß wässrige Chloritlö-
sungen, in denen im sauren Bereich Chlordioxid mit
10 Chlorsäure im Gleichgewicht steht, mittels Pyridin
stabilisiert werden können (vgl. Holleman/Wiberg
"Lehrbuch der anorganischen Chemie", 47.-56. Aufl.,
1960, S. 127). Die auf diese Weise hergestellte sta-
bilisierte Chloritlösung ist ebenfalls nicht aus-
15 reichend stabil. Pyridinstabilisierte Chloritlösun-
gen lassen sich darüber hinaus nicht in Systemen ein-
setzen, in denen eine zusätzliche Belastung mit or-
ganischer Substanz vermieden werden muß, wie z.B.
im Bereich der Trinkwasser- und Schwimmbadwasserauf-
20 bereitung. Unter anderem ist Pyridin ein karzinoge-
ner Stoff.

Besondere Rolle spielen stabilisierte oder auch nicht
stabilisierte Chloritlösungen bei der Behandlung von
25 Schwimmbadwasser. Herkömmliche, auch stabilisierte
Chloritlösungen, müssen bei einem derartigen "Chlor/-
Chlordioxid-Verfahren" eine saure Reaktionsstrecke
bei einem pH-Wert ≤ 3 durchlaufen. Hierfür sind zwin-
gend gesonderte und nicht dem Wasserzyklus unmittel-
30 bar integrierte Apparaturen vorgeschrieben. Das gilt
sowohl für das Säure-Verfahren als auch für das Un-
terchlorige-Säure-Verfahren, die dem oben genannten
Chlor/Chlordioxid-Verfahren unterzuordnen sind. Wer-
den Natriumchlorit und Salzsäure hierbei eingesetzt,
35 dann werden nach diesem sogenannten Salzsäure-Ver-



1 fahren bei dem oben erwähnten pH-Wert aus Natrium-
chlorit und Salzsäure Natriumchlorid und Chlordioxid
gebildet. Für diese Reaktion werden Reaktionstürme
mit Raschig-Ringen in einer Größe empfohlen, die
5 eine entsprechende Reaktionszeit gewährleisten, um
eine möglichst hohe Umsetzungsrate zu erzielen. Da-
mit soll auch gewährleistet sein, daß bei Einleiten
des Reaktionsproduktes der Restgehalt an Chlorit im
10 Schwimmbeckenwasser möglichst gering ist, insbeson-
dere höchstens 0,1 mg/l beträgt. Um eine Redispro-
portionierung zu Chlorit-Chlorat zu verhindern, wer-
den im Schwimmbeckenwasser die Verhältnisse Chlor zu
Chlordioxid mit 10 : 1 vorgeschrieben. Bei dem ge-
15 nannten Unterchlorige-Säure-Verfahren laufen die
Reaktionen nun wie folgt ab: in einen der Wasser-
desinfektion vorgeschalteten Wasserbehälter werden
z.B. eine Natriumchloritlösung sowie Chlor dosiert.
Bei einem pH-Wert von ≤ 3 läuft dann eine Reaktion
ab, bei der als Zwischenstufe unterchlorige Säure
und letztlich Chlordioxid gebildet wird. Die derar-
20 tig hergestellte Lösung wird dann je nach Bedarf dem
Beckenwasser zudosiert.

Bei den beiden oben beschriebenen Verfahren (Säure-
25 Verfahren und Unterchlorige-Säure-Verfahren) ist ein
hoher zusätzlicher Aufwand an Geräten erforderlich
und darüber hinaus ständig darauf zu achten, daß
bei dem Säure-Verfahren die Salzsäurezufuhr sowie
bei dem Unterchlorige-Säure-Verfahren die Chlorzu-
30 fuhr absolut gewährleistet ist, um eine nachteilige
Zudosierung nicht umgesetzten Chlorits ins Becken-
wasser zu vermeiden. Da jedoch gelegentliche Mängel
nicht sicher auszuschließen sind, stellt sich hierin
stets eine Gefahrenquelle für den Badegast dar. Da-
35 rüber hinaus kann das zufällige Vermischen der

1 handelsüblichen Chloritlösungen mit Säuren zu explosionsartigen Erscheinungen führen.

Offenbarung der Erfindung

5 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren so zu verbessern, daß ein stabileres Verfahrensprodukt hergestellt werden kann, das gefahrlos und mit größerer Effizienz zur Aufbereitung von Wasser, insbesondere Schwimmbadwasser, herangezogen werden kann und darüber hinaus weiteren Verwendungsmöglichkeiten zugänglich ist.

15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß eine schwach saure wässrige Lösung einer darin weitgehend stabilen Peroxyverbindung vorgegeben und dieser Lösung eine wässrige Lösung eines Chlorits so lange zudosiert wird, bis unter Bildung einer grünlichen Lösung der pH-Wert von 7 überschritten ist.

20 Für die Zwecke der Erfindung werden demzufolge zur Stabilisierung des Chlorits in der wässrigen Lösung Peroxyverbindungen herangezogen, die das auf dem Chlorit basierende Oxidationssystem langfristig unter Beibehaltung der angestrebten oxidativen Wirksamkeit stabilisieren. Unter dem Begriff "Peroxyverbindungen", der weitestgehend zu verstehen ist, fallen im Sinne der Erfindung Wasserstoffperoxid (H_2O_2) sowie Derivate des Wasserstoffperoxids, insbesondere Peroxyverbindungen (vorzugsweise in Form anorganischer Verbindungen), die das Ion O_2^{2-} als Ligand enthalten, oder in denen - O - durch - O - O - ersetzt ist, Peroxide und Persäuren sowie deren Salze. Zu den Peroxyverbindungen zählen insbesondere anorganische Peroxysäuren sowie deren Salze. Bevor-

35



1 zugt eingesetzt werden hier Perborate, Percarbonate
und Persulfate. Zu den erfindungsgemäß in Frage
kommenden Persäuren zählen nicht nur die bereits
erwähnten Peroxysäuren, sondern auch Oxosäuren vom
5 Typ der Perchlorsäuren, einschließlich deren Salze.
Die beschriebenen Salze sind vorzugsweise Alkali-
und Erdalkalisalze, wobei die entsprechenden Na-
trium-, Kalium- und Calciumverbindungen im Vorder-
grund stehen. Die Stabilisierung durch Peroxide
10 erfolgt vorzugsweise durch Natrium- oder Bariumper-
oxid.

Für den Fall, daß die stabilisierte modifizierte
Chloritlösung in Systemen eingesetzt wird, in denen
15 zusätzlich eingeführte organische Substanzen unbe-
denklich sind, können obige Peroxyverbindungen auch
organischer Natur sein. Im Rahmen der gegebenen
Lehre wird der Fachmann jedoch noch weitere stabi-
lisierende Peroxyverbindungen ermitteln können, die
20 für die Zwecke der Erfindung geeignet sind. Hierbei
wird es ihm auch ohne weiteres möglich sein, die
geeignete Konzentration der stabilisierenden Per-
oxyverbindung zu ermitteln. Dabei muß es überraschen,
daß vorzugsweise verhältnismäßig geringe Konzentra-
25 tionen an Peroxyverbindung für die erfindungsgemäßen
Zwecke ausreichen und bei der Anwendung des stabili-
sierten Erzeugnissen zu besonders günstigen Effek-
ten führen. Das gilt insbesondere für eine 0,001
bis 0,01 molare Konzentration der Peroxyverbindung
30 in der grünlichen Fertiglösung. Dieser Bereich kann
selbstverständlich in Abhängigkeit von dem jeweili-
gen wässrigen System, den gewählten Ausgangsmateria-
lien sowie dem Anwendungsbereich unter- bzw. überschritten
werden, so z.B. um eine Dezimalstelle. Höhere
35 Konzentrationen bringen regelmäßig im Hinblick auf

1 die Zielsetzung der Erfindung keinerlei Vorteile und
schließen die angestrebten Effekte häufig aus bzw.
lassen sie nicht in dem angestrebten Maße erzielen.
Die für das Wesen der Erfindung geringe Menge an
5 stabilisierender Peroxyverbindung bedeutet darüber
hinaus praktisch keinen Kostenmehraufwand.

Eine geeignete stabilisierende Peroxyverbindung wird
bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in eine schwach
10 saure Lösung überführt. Diese Lösung hat vorzugsweise
einen pH-Wert von ≤ 3 , wobei ein pH-Wert von ≤ 1
ganz besonders vorteilhaft ist. Bei dem letzteren
Wert erfolgt nicht nur eine optimale Verfahrensfüh-
rung, sondern es wird ein besonders stabilisiertes
15 Erzeugnis erhalten. Das Ansäuern kann mittels Mine-
ralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure etc., aber
auch durch Zugabe von Hydrogenverbindungen, d.h. von
sauren organischen Salzen, insbesondere Alkali- oder
Erdalkalisalzen, oder in Form einer Kombination obi-
20 ger Verbindungen erfolgen. Natrium-, Kalium- und
Calciumsalze werden hierbei bevorzugt, insbesondere
in Form ihrer Hydrogensulfate.

Bei der Auswahl der ansäuernden Verbindungen sollte
auch der spätere Anwendungsfall des erfindungsgemä-
25 ßen Erzeugnisses berücksichtigt werden. Im all-
gemeinen ist es von besonderem Vorteil, wenn das
Ansäuern mit Schwefelsäure erfolgt. So hat es sich
bei den später noch im einzelnen beschriebenen Ver-
wendungsbereichen des erfindungsgemäßen Mittels ge-
30 zeigt, daß dann, wenn Sulfationen vorliegen, die
Effekte offensichtlich ganz besonders günstig sind.
Hierbei kann beispielsweise auch so vorgegangen
werden, daß ein Sulfat beigegeben wird und das An-
säuern mit einer anderen Säure erfolgt. Grundsätz-
35 lich läßt sich zwar auch Salzsäure verwenden. Hier-



1 bei stellt sich jedoch gegenüber dem Einsatz von
Schwefelsäure ein gewisser Nachteil dahingehend ein,
daß zu große Mengen an Chlorid trotz der geschilder-
ten Wechselwirkung mit Chlorit vorzeitig und nicht
5 erst im Bedarfsfalle Chlordioxid entstehen lassen,
das dann das gewünschte Gleichgewichtssystem unter
Ausgasen und damit durch Entzug von Chlordioxid
stört. Dies führt zu einer unerwünschten Schwächung
des Systems im Sinne der Erfindung.

10

Der oben beschriebenen schwach sauren wässrigen Lö-
sung der Peroxyverbindung wird eine wässrige Chlorit-
lösung zudosiert, wobei deren Konzentration keine
entscheidende Rolle spielt. So kann es sich dabei
15 insbesondere um eine handelsübliche wässrige Alkali-
und/oder Erdalkalichloritlösung handeln, insbesondere
um eine Natrium- und/oder Calciumchloritlösung. Der
pH-Wert der handelsüblichen Alkalichloritlösung liegt
im allgemeinen über 12. Lösungen dieser Art enthal-
20 ten regelmäßig etwa 300 g/l. Selbstverständlich kann
dieser Wert auch unterschritten werden. Da erfindungs-
gemäß regelmäßig eine stark konzentrierte stabilisier-
te und modifizierte Chloritlösung angestrebt wird,
wird man selbstverständlich auch eine stark konzentrier-
25 te Chloritlösung als Ausgangsmaterial heranziehen.
Die Zudosierung der Ausgangschloritlösung erfolgt
vorzugsweise unter Rühren, bis die ursprünglich teil-
weise gasend dunkelbraune Lösung einen grünlich-gel-
ben bzw. grünlichen Farbton angenommen hat. Dieses
30 ist in der Regel dann der Fall, wenn der pH-Wert
über 7 liegt. Bevorzugt wird hier ein pH-Wert von
etwa 7 bis 8, insbesondere 7,5 bis 8.

35

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß bei dem
erfindungsgemäßen Verfahren die Menge an Peroxyver-



1 bindung drastisch herabgesetzt werden kann, wenn
der Fertiglösung ein wasserlösliches Phosphat, so
z.B. Natriummetapolyphosphat, in geringer Menge,
einverleibt wird.

5

Eine übermäßige Reaktion kann bei dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren in Form explosionsartiger Erscheinun-
gen dann eintreten, wenn die eingesetzten wässrigen
Ausgangslösungen lediglich eine geringe Carbonathärte
10 zeigen bzw. es sich um demineralisiertes Wasser han-
delt. In einem derartigen Falle empfiehlt es sich,
unter einer Inertgasatmosphäre zu arbeiten. Es wird
bevorzugt, der sauren wässrigen Lösung vor dem Zu-
dosieren der Chloritlösung eine in der Regel aus-
15 reichende geringe Menge eines Hydrogencarbonats,
z.B. Natriumhydrogencarbonats, zuzudosieren. Bei
wässrigen Ausgangslösungen mittlerer bzw. hoher Car-
bonathärte ist eine derartige Maßnahme in der Regel
nicht nötig, da sich eine Art Schutzgasschicht aus
20 Kohlendioxid zwischen geringfügig ausgasendem Chlor-
dioxid und der Luft ausbildet. Damit kann kein ex-
plosives Luft/Chlordioxid-Gemisch entstehen. Ein
derartiges Gemisch neigt bei einem Verhältnis der
Bestandteile Luft zu Chlordioxid von etwa 10 : 1
25 zu einem explosionsartigen Zerfall des Chlordioxids
in Chlor und Sauerstoff.

Die erfindungsgemäße stabilisierte modifizierte
Chloritlösung zeigt eine außergewöhnlich günstige
30 Lagerzeit von mehreren Monaten, ohne daß die ge-
wünschte oxidative Wirkung bedeutsam herabgesetzt
wird. Nach einiger Zeit stellt sich eine gelb-braune
Färbung durch anteilig freigesetztes Chlordioxid ein,
wodurch jedoch die gewünschte Wirksamkeit nicht we-
35 sentlich beeinträchtigt wird. Entzieht man dieser



1 wässrigen Lösung den freigelösten Chlordioxid-Anteil,
z.B. durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff,
dann tritt nach kurzer Zeit die erwähnte grünliche
5 Färbung der klaren wässrigen Lösung wieder auf. Das
ist so zu deuten, daß die Chloritlösung im Sinne
einer Gleichgewichtsreaktion stets Chlordioxid bei
dessen Entzug nachbildet. Diese Nachbildung tritt
selbst in großer Verdünnung ein, so z.B. auch dann,
10 wenn das gebildete Chlordioxid seine oxidative Wir-
kung durch den Einfluß reduzierender Substanzen,
insbesondere organischer Substanzen verbraucht hat.

In der erfindungsgemäßen stabilisierten modifizier-
ten Chloritlösung stellt sich, im Gegensatz zu den
15 üblichen Chloritlösungen des Standes der Technik,
ein positives Redoxpotential je nach Lichteinwirkung
zwischen etwa 450 bis 500 mV ein. Für die spätere
Wirkungsweise sowie für die nachfolgend näher be-
schriebenen Wirkungsbereiche ist es wesentlich, daß
20 mit einer möglichst kleinen und kontrollierbaren
Menge einer Peroxyverbindung ein stabilisierender
Effekt erreicht wird. Da die stabilisierende Wir-
kung von Peroxyverbindungen gegenüber Chlordioxid
bzw. Chlorit-Lösungen stark pH-abhängig ist, muß nach
25 bekanntem Vorgehen eine relativ große Menge an Per-
oxyverbindung einer zu stabilisierenden sauren Chlor-
dioxidlösung beigegeben werden. Entsprechendes gilt
auch für die Stabilisierung im alkalischen Bereich.
Hier müssen sogar große Überschüßmengen an Peroxy-
30 verbindung aufgrund der Tatsache zugegeben werden,
daß sich diese im alkalischen Bereich stark zer-
setzt. Hierbei läßt sich nach der pH-Reduzierung
nicht mehr ermitteln, wieviel Peroxyanteile noch
in der fertigen Lösung vorhanden sind. Grundsätzlich
35 stören jedoch größere Anteile an Peroxyverbindungen

1 bei der späteren Anwendung der beiden zuletzt be-
beschriebenen und dem Stand der Technik zuzurechnen-
den Chloritlösungen in den eingangs bereits be-
5 beschriebenen Anwendungsbereichen in einem nicht akzeptab-
len Maß. Zum anderen sollte eine Chloritlösung bei
bestimmten Anwendungsbereichen möglichst etwa pH-neutral
eingestellt sein, was für die oben beschriebenen
und entsprechend dem Stand der Technik hergestell-
ten Lösungen, im Gegensatz zu der erfindungsgemäßen
10 Chloritlösung, nicht gilt, deren technologischer
Hintergrund durch die nachfolgenden Ausführungen im
Hinblick auf den geschilderten Stand der Technik
noch deutlicher gemacht werden soll.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird beispiels-
weise wie folgt vorgegangen: einer vorgegebenen sau-
ren (insbesondere schwefelsauren) Lösung, deren
pH-Wert vorzugsweise ≤ 1 ist, wird eine sehr geringe
Menge an Peroxyverbindung zugegeben, so daß sich in
20 der fertigen Chloritlösung eine Konzentration von
etwa 0,0022 Mol Peroxyverbindung einstellt. Diese
fertige Lösung enthält zirka 100 g Chlordioxid pro l.
Um eine derartige Menge Chlordioxid mit möglichst
geringen Mengen an Peroxyverbindung im pH-Bereich
25 von 7 bis 8 zu stabilisieren, wird wie folgt ver-
fahren: zirka 200 l Leitungswasser mit einer Car-
bonathärte von 18 werden ca. 6 kg eines perlier-
ten Natriumhydrogensulfat unter Rühren einverleibt.
Dieser Lösung werden zirka 100 ml einer 30 %igen
30 H_2O_2 -Lösung zugegeben. Nach zirka 10-minütigem Rüh-
ren werden dieser Lösung während etwa 10 min 200 l einer ca.
30 %igen Natriumchloritlösung bis zum Erreichen des
Neutralpunktes zugeführt. In der noch stark sau-
ren Phase reicht die geringe Menge Peroxyverbin-
35 dung aus, um den noch geringen Anteil an Chlordioxid



1 stabil zu halten. Da mit steigendem pH-Wert
der stabilisierende Charakter der Peroxyverbindung
gegenüber Chlordioxid zunimmt, verlaufen bei die-
sem Vorgehen die Prozesse entsprechend einem sich
5 selbst steuernden Äquivalent sauber ab. Darüber hin-
aus entsteht möglicherweise eine komplexe Verbin-
dung des Chlordioxids, bei der die Peroxyverbindung
nicht wie bei anderen bekannten Verfahren in den
chemischen Reaktionsmechanismus eingreift (wie
10 z.B. entsprechend der Gleichung $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Bei dem Erreichen
eines pH-Wertes von zirka 7 ändert die vorher dun-
kelbraune Lösung ihre Farbe nach lindgrün. Diese
Lösung weist ein Oxidationspotential von etwa 300 mV
15 auf. Setzt man diese Lösung zirka 24 Std. direktem
oder indirektem Tageslicht aus, dann findet nach ei-
ner gewissen Zeit eine sogenannte Kickreaktion
statt. Die Lösung nimmt darauf eine goldgelbe Farbe
an. Hiermit ist gleichzeitig ein Potentialsprung
20 auf zirka + 450 bis 550 mV verbunden.

Behandelt man nun die in oben beschriebener Weise
hergestellte Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff, dann
wird hiermit der Anteil an freiem Chlordioxid aus-
geschüttelt. Das heißt, das freie Chlordioxid geht
25 in die Tetrachlorkohlenstoffphase unter Gelbfärbung
über. Die wässrige Phase ist hell. Nach kurzer Zeit
läßt sich allerdings beobachten, daß in der verblie-
benen wässrigen Phase erneut Chlordioxid nachgescho-
ben wird (Gelbfärbung). Dieser Vorgang kann bis zur
30 Erschöpfung der wässrigen Phase wiederholt werden.
Wird die erfindungsgemäße stabilisierte Chloritlö-
sung in warmes Wasser gegeben, dann stellt sich
neben dem typischen chlorähnlichen auch ein leicht-
35 ter Ozongeruch ein.



1 Wird die erfindungsgemäße Lösung mit Wasser stark
verdünnt, dann verschiebt sich das in ihr vorlie-
gende Gleichgewicht in Richtung des Chlordioxids,
was auch noch in dem pH-Bereich von etwa 7 bis 8,5
5 gilt.

Wird die erfindungsgemäß stabilisierte, modifizier-
te wässrige Chloritlösung in der Praxis verwendet,
dann tritt die gewünschte Wirkung der neutralen bzw.
10 schwach alkalischen Lösung durch Ansäuern oder unter
Einwirkung eines beliebigen Reaktionspartners, so
z.B. Chlor, ein, wodurch Chlordioxid freigesetzt
wird, das unter Normalbedingungen ein gelblich-röt-
liches Gas darstellt. Durch das Vorhandensein von
15 Chlor, insbesondere bei erhöhtem Chloridanteil, oder
Mineralsäuren in einem behandelten wässrigen System
läuft die Reaktion der Chlordioxidbildung gegenüber
der unerwünschten Chlorats vorrangig ab. Der gewünsch-
te Reaktionsablauf wird selbst bei Zugabe starker
20 Mineralsäuren in hoher Konzentration nicht mehr,
anders als bei den bekannten Chloritlösungen, ge-
stört. Letztere zeigen nämlich unter Einwirkung
starker Mineralsäuren weiterhin die bereits erwähn-
ten explosionsartigen Erscheinungen.

25 Andererseits gibt es auch Fälle, in denen die er-
findungsgemäße Chloritlösung einer Destabilisierung
unterliegt, indem sich in dem zu behandelnden
System für die in kleiner Menge vorliegende Peroxy-
30 verbindung ein Reaktionspartner findet, der diese
reduziert und damit die Stabilisierung der Chlorit-
lösung aufhebt. Bei einem derartigen Reaktionspart-
ner kann es sich z.B. um die in diversen Keimzellen
vorhandenen Peroxydasen und Katalasen handeln, d.h. um Enzyme des
35 pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels, die zur



1 Gruppe der Peroxidoreduktasen gehören. Durch deren
Einwirkung wird spontan Chlordioxid freigesetzt.
Diese Tatsache verleiht der stabilisierten modi-
fizierten Chloritlösung im bioziden Einsatz bei
5 geringen Dosiermengen hohe Selektivität.

Mit besonderem Vorteil läßt sich die erfindungsgemä-
ße Chloritlösung, insbesondere in Form einer Na-
triumchloritlösung, bei der Wasseraufbereitung ein-
10 setzen. Dabei steht die Aufbereitung von Trink-
wasser, Betriebswasser sowie Schwimmbadwasser zu
Entkeimungszwecken im Vordergrund. Diese Entkei-
mung erfolgt vorzugsweise unter gleichzeitiger
Verwendung von Chlor, so daß das für die Entkei-
15 mungszwecke stark wirksame Chlordioxid entsteht.
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chloritlö-
sung wird z.B. eine Natriumchloritlösung mit ca.
300 g Natriumchlorit pro l herangezogen. Die fer-
tige Lösung enthält im allgemeinen umgerechnet
20 8 bis 15 Gew.-% Chlordioxid, wobei der Bereich
von 10 bis 12 Gew.-% unter den verschiedenen Ge-
sichtspunkten regelmäßig von besonderem Vorteil
ist. Dieser Lösung können noch verschiedene ande-
re Bestandteile beigegeben werden, wie Natrium-
25 chlorid, Natriumsulfat und Natriumchlorat. Die
erfindungsgemäße Natriumchloritlösung kann durch
Verdünnen so eingestellt sein, daß sie die KOK
(Koordinationskreis für Bäderbau und Bäderbe-
trieb)-Richtlinien erfüllt, wobei ein Restgehalt
30 an Chlorit im Schwimmbeckenwasser mit maximal
0,3 mg/l Beckenwasser festgelegt ist. Sie erfüllt
dann aber auch den DIN-Entwurf 19643 mit maximal
0,1 mg/l. Die vorstehenden Ausführungen gelten
auch für andere Chloritlösungen, wie andere Alkali-
35 und Erdalkalichloritlösungen.

Von besonderem Wert ist die erfindungsgemäße Chlorit-
lösung bei der Aufbereitung von Schwimmbadwasser, worauf nach-
folgend detailliert eingegangen wird:



1 Zunächst ist hervorzuheben, daß die bei den eingangs
geschilderten bekannten Verfahren eintretenden explo-
sionsartigen Erscheinungen ausgeschlossen werden,
wenn die erfindungsgemäße Chloritlösung eingesetzt
5 wird. Sie ist selbst bei Vermischen mit konzentrier-
ter Schwefelsäure nicht zur Explosion zu bringen.
Ihre besondere Eignung zur Aufbereitung bzw. Kondi-
tionierung von Schwimmbadwasser wurde durch ein Gut-
achten des Hygieneinstituts/Gelsenkirchen nachge-
10 wiesen. So zeigte ein Gleichwertigkeitsnachweis, daß
sich die erfindungsgemäße Lösung völlig anders als
handelsübliche oder auf andere Weise stabilisierte
Chloritlösungen verhält. Bei dem Versuch des Hygiene-
institutes wurde die erfindungsgemäße Lösung mittels
15 einer Feindosierpumpe über eine Impfstelle zwischen
Flockungsimpfstelle und Filter direkt in den Becken-
wasserkreislauf (eines pH-Wertes von 7,5) dosiert.
Bei allen gezogenen Wasserproben wurde Chlordioxid,
nicht jedoch das zu vermeidende Chlorit (ClO_2^-) nach-
20 gewiesen. In diesem Zusammenhang ist auch der Hinweis
von Bedeutung, daß bereits kleinste Mengen an Per-
oxyverbindungen in gechlortem Beckenwasser störend
wirken. Peroxide nehmen nämlich gegenüber den star-
ken Oxidationsmitteln, wie Chlor, reduktiven Charak-
25 ter an. Sie drücken daher das Oxidationspotential
erheblich, das im Schwimmbadwasser als Parameter
für die Keimtötungsgeschwindigkeit eine wesent-
liche Rolle spielt. Nicht zuletzt wird heute be-
reits in vielen Schwimmbädern die Desinfektions-
30 mittelzugabe über diesen Parameter automatisch ge-
steuert. Bei einer künstlichen Veränderung (Re-
duzierung) des Oxidationspotentials würden Viel-
fachmengen z.B. an Chlor unkontrolliert in das
Badewasser gelangen. Diese Gefahr wird durch den
35 Einsatz der erfindungsgemäßen Chloritlösung wei-



1 testgehend ausgeschlossen. Die durch die hiermit
in den Beckenkreislauf eingebrachten Mikromengen
an Peroxyverbindungen liegen in einer Größenord-
nung, die gerade noch durch z.B. feinverteilte
5 Metallverunreinigungen auf dem Filter oder in eini-
gen Keimen vorkommende Peroxydase eliminiert wer-
den können. Durch das derartig selektiv in ver-
schmutztem und verkeimtem Filtermaterial spontan
freigesetzte Chlordioxid treten zusätzliche Phäno-
mene auf, die bei herkömmlichen Chlor/Chlordioxid-
10 Verfahren vergleichsweise nicht stattfinden.

Des weiteren wurde bei dem erwähnten Gleichwertig-
keitsnachweis gezeigt, daß sich der Zeitraum zwi-
schen den nach Differenzdruck ergebenden notwendi-
15 gen Filterrückspülungen verdoppelte bzw. die zur
Rückspülung benötigte Beckenwassermenge um die Hälft-
e reduziert werden konnte. Des weiteren konnte ge-
zeigt werden, daß die mit der erfindungsgemäßen Lö-
sung behandelten Filter in der halben Zeit die
20 doppelte Menge an Schmutzstoffen austragen. Das
geht möglicherweise auf eine bessere Koagulation
der organischen/anorganischen Belastungsstoffe und
auf eine Verhinderung des Verklebens des Filter-
materials zurück. Hierdurch ist ein leichteres und
25 schnelleres Austragen der eingefangenen Verschmutzungs-
teilchen möglich. Außerdem verhindert die erfin-
dungsgemäße Chloritlösung das starke Verkeimen hoch-
belasteter Filter. Demzufolge dient sie in der spe-
ziell eingestellten Weise auch als Filterhilfsmittel.
30 Aus ihrem geschilderten Einsatz resultieren erhebli-
che Einsparungen an Frischwasser-, Abwasser-, Auf-
heiz- und Aufbereitungskosten. In dem für die Unter-
suchung des erwähnten Gleichwertigkeitsnachweises
35 gewählten Hallenbad Bockum/Hövel in Hamm stellt sich



1 das wie folgt dar: bei der normalen Aufbereitung
Flockung-Filterung-Chlorung liegt die notwendige
Frischwassermenge je Badegast bei 0,11 m³, während
bei dem entsprechenden Vorgehen mit der erfindungs-
5 gemäßen Chloritlösung je Badegast durchschnittlich
0,03 m³ Frischwasser erforderlich sind. Die Einspa-
rung je Badegast betrug demzufolge 0,08 m³.

10 Im Ergebnis läßt sich zusammengefaßt zum Einsatz
der erfindungsgemäßen Chloritlösung zur Aufbereitung
von Schwimmbadwasser folgendes feststellen: diese
Lösung kann direkt dem chlorierten Schwimmbadwasser
zugemischt werden, wobei im pH-Bereich von etwa 7
15 bis 7,8 direkt Chlordioxid gebildet wird. Die Behand-
lung mit der erfindungsgemäßen Lösung erfolgt aller-
dings vorzugsweise zwischen Flockungs- und Filter-
stufe. Hier können z.B. etwa 24 ml einer etwa
10 gew.-%igen Chloritlösung auf etwa 180 m³ umge-
wälztes Schwimmbadwasser entfallen. Die 100 %ige
20 Umsetzung zu Chlordioxid verläuft dabei so schnell,
daß bei rohwasserseitigem Dosieren reinwasserseitig
in keinem Falle Chlorit, wohl aber Chlordioxid nach-
gewiesen werden konnte. Die erzielte Wasserqualität
ist derjenigen bekannter Verfahren (Säure-Verfahren
25 bzw. Unterchlorige-Säure-Verfahren) überlegen. Das
mit dem erfindungsgemäßen Mittel arbeitende Aufbe-
reitungsverfahren ist, wie gezeigt, außergewöhnlich
kostengünstig.

30 Die erfindungsgemäßen stabilisierten, modifizierten
Chloritlösungen lassen sich jedoch noch weiteren
nützlichen Verwendungszwecken zuführen. So hat es
sich gezeigt, daß insbesondere verdünnte erfin-
dungsgemäße Chloritlösungen hervorragende biozide
35 Wirkung im weitesten Sinne zeigen. Das gilt insbe-
sondere für eine verdünnte erfindungsgemäße Natrium-
chloritlösung, vorzugsweise in einer etwa 0,1 bis
0,5 gew.-%igen Konzentration. So läßt sie sich zur



1 hygienischen desinfizierenden Körperpflege heran-
ziehen, so z.B. zur Fußpflege in Schwimmbädern,
Saunen usw., insbesondere auch bei der Behandlung
5 von Schweißfüßen. Besondere Eignung zeigt sie auch
bei äußerlich behandelbaren Hautkrankheiten und
-reizungen, insbesondere bei Hautflechten, Schuppen-
flechten, Ekzem und Lupus, Hautpilzen oder allge-
meins bei entzündlichen Hautkrankheiten, die durch
10 Bakterien und Protozoen, durch Viren oder Pilze
(Kandidamykose, Trichophytie, Pityriasis und Her-
pes usw.) hervorgerufen werden. Auch Hautkrankhei-
ten im Rachen bzw. Mund, wie Zahnfleischbluten,
können mit dem erfindungsgemäßen Mittel, insbe-
sondere der Natriumchloritlösung, behandelt werden.
15 Es handelt sich bei diesen Mitteln also um eine Art
Arzneimittel. Darüber hinaus läßt sich die erfin-
dungsgemäße Chloritlösung ganz allgemein als Haut-
pflegemittel werten, das in geringen Konzentrationen
dem Badewannenwasser beim Baden zugesetzt werden
20 kann. Einige der oben bereits angesprochenen An-
wendungsfälle sollen nachfolgend detailliert be-
schrieben werden.

Zunächst wurde im Pharmabereich festgestellt, daß
25 die erfindungsgemäße Lösung in hohem Maße hautver-
träglich ist. So kann sie der gesunden Haut sogar
konzentriert zugeführt werden, ohne daß allergische
Reaktionen erkennbar werden. Auf normale Chlorit-
lösungen gleicher Konzentration reagiert die Haut
30 im allgemeinen stark allergisch. So wurde im
Gegenteil gefunden, daß eine verdünnte erfindungs-
gemäße Chloritlösung überraschenderweise Aller-
gien abbaut. In Verdünnungen der konzentrierten
Lösung zu Wasser von 1 : 10 wurden sogar spektaku-
35 läre antimykotische Wirkungen bestätigt. Ebenso



1 erweist sich die erfindungsgemäße Chloritlösung
wirksam bei der Abheilung einer teilweise langjähri-
gen schwersten Neurodermitis. Hier muß die Lösung
allerdings stark verdünnt angewandt werden, so etwa
5 20 bis 30 ml pro Wannenbad mit langsamer Steigerung
bis an die Grenze der jeweiligen Verträglichkeit
des Patienten.

10 Ein ganz erstaunliches Phänomen stellt sich bei
der Behandlung von Psoriasis (Schuppenflechte) ein.
Bei täglichen bis 2-täglichen Bädern (ca. 100 ml je Wannen-
bad unter Ausschluß anderer Badezusätze) tritt bei
zirka 80 % der Psoriatiker ein Ablösen der Schuppen,
auch ohne mechanische Einwirkung, nach den ersten
15 Bädern ein. Der Juckreiz läßt im allgemeinen schnell
nach. Die erhabenen Hautpartien verflachen und die
dunkelrote Färbung weicht einem Bläßrosa. Nach einer
dann meist eintretenden Stagnationsphase von etwa
2 bis 3 Monaten normalisieren sich die vorher be-
fallenen Hautpartien. Möglicherweise spielt bei die-
20 ser Behandlung die sukzessive Abspaltung geringer
Mengen Ozon während des Bebadens eine Rolle (Stoff-
wechselregulation über den großflächigen Hautkon-
takt).-Das Bebaden des Körpers sowie der Füße etc.
beseitigt anhaltend Schweißgeruch. Weitere nützliche
25 Anwendungsbereiche sind Mundspülungen mit 3 %-iger
Lösung, wodurch Zahnfleischbluten beseitigt wird.

30 Eine ganz erstaunliche Wirkung wurde auch bei der
Behandlung diabetischer Gangräne (offener Beine)
festgestellt. So heilte in einem Einzelfall eine
Wunde von Daumenbreite und einer Länge von etwa
7 cm bei einer Beädung mit einer verdünnten er-
findungsgemäßen Natriumchloritlösung (Verdünnung
mit Wasser im Verhältnis 1 : 100) nach einer Behand-
35 lung von zirka 8 Wochen.



1 Schließlich lassen sich die erfindungsgemäßen Chlorit-
lösungen, vorzugsweise die Natriumchloritlösung, im
industriellen Bereich heranziehen, so z.B. bei der
Schleimbekämpfung in wässrigen Systemen. Dies gilt
5 auch für die Konservierung von Trinkwasser in
verschiedenen Behältern bzw. Tanks, insbesondere
auf Schiffen. Dort läßt sich eine solche Lösung sehr
wirkungsvoll und anwendungstechnisch problemlos ein-
setzen. Das mit der erfindungsgemäßen Lösung behandel-
10 te Trinkwasser blieb in geschlossenen Behältern noch
monatelang keimfrei. Auch war bei den hier eingesetz-
ten Mengen im ppm-Bereich keine geschmackliche Be-
einträchtigung des Wassers festzustellen. Auch be-
stehen unter toxikologischen Gesichtspunkten keiner-
15 lei Bedenken.

Die oxidierende Wirkung der erfindungsgemäßen Chlorit-
lösungen kann z.B. auch in weiteren technischen Berei-
chen genutzt werden, so z.B. in Kombination mit Mine-
20 ralsäuren oder Chlor. Sie lassen sich daher zur Her-
stellung von Zellulose, bei der Bleichung von Ölen,
Fetten und Wachsen, Leder und zur Desinfektion bzw.
Desodorierung von übelriechenden Abfällen und Ab-
wässern einsetzen. Ein besonderer Anwendungsfall ist
25 auch die Stufenbleichung von Zellstoff.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die er-
findungsgemäße stabilisierte modifizierte wässrige
Chloritlösung überall dort mit Vorteil eingesetzt
30 werden kann, wo sie, insbesondere aufgrund der Bil-
dung von Chlordioxid, oxidative Wirkung entfalten
soll. Dabei kann es sich um tote Materie organi-
scher, insbesondere reduzierender Substanzen handeln,
wie auch um lebende Organismen, wie Mikroorganismen,
35 Pilze und dergleichen. So kann man die erfindungs-



1 gemäß Chloritlösung im weitesten Sinne als ein bio-
zid wirksames Mittel mit absoluter Hautverträglich-
keit bezeichnen, d.h. es kann als Insektizid, Fungi-
zid, Herbizid etc. dienen, wo zum Teil bisher auch
5 handelsübliche Natriumchloritlösungen, jedoch mit ge-
ringem Erfolg verwendet wurden bzw. kaum Eignung
zeigten. Ein besonderer Vorteil der erfindungsge-
mäßigen Chloritlösung besteht des weiteren darin, daß
sie in der Regel eine 100 %ige Umsetzung des Chlorits
10 in Chlordioxid in einem weiten pH-Bereich, insbe-
sondere auch im alkalischen Medium ermöglicht. So
wird in der Literatur beschrieben, daß Chloritlö-
sungen lediglich in einem pH-Bereich von ≤ 3 den
gewünschten Umsetzungsgrad zu Chlordioxid von 100 %
15 erreichen lassen. Darüber hinaus ist die erfindungs-
gemäße Lösung sehr einfach und leicht herzustellen,
indem beispielsweise die vorgegebene saure Lösung
(vorzugsweise eines pH-Wertes ≤ 1) mit einer konzen-
trierten handelsüblichen Chloritlösung in einem Vo-
lumenverhältnis von etwa 1 : 1 bis zur Einstellung
20 eines knapp über 7 liegenden pH-Wertes ohne großen
technischen Aufwand gemischt wird.

25 Nachfolgend soll die Erfindung anhand eines Beispiels
noch näher erläutert werden:

Beispiel

In 1 l Wasser (Carbonathärte: 18 Grad) eines pH-
wertes von 0,5 werden 0,5 g einer 30 gew.-%igen
30 Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Zu dieser Lösung
werden unter gutem Rühren 0,9 l einer handelsübli-
chen Natriumchloritlösung (etwa 300 g Natriumchlo-
rit/l) hinzugefügt. Dabei durchläuft die Lösung
eine braune Färbung, die beim Überschreiten des
35 pH-Wertes von 7 nach Ablauf der Stabilisierungsreak-
tion in eine helle lindgrüne Farbe umschlägt. Hier-
bei stellt sich in der Lösung ein pH-Wert von etwa
7,5 ein. Diese Lösung liefert bei der Wasseraufbe-



1 reitung in einem Hallenbad eine 100 %ige Umsetzung
zu Chlordioxid. Die Umsetzung verläuft dabei so rasch,
daß reinwasserseitig in keinem Falle Chlorit, wohl
aber noch in geringen Mengen Chlordioxid nachgewie-
5 sen werden kann. Die Wasserqualität wird deutlich
verbessert. Der Frischwasserzusatz pro Badegast
kann auf 20 % reduziert werden.

10 Die in obiger Weise hergestellte wässrige Lösung
zeigt schließlich in einer 0,1 bis 0,5 gew.-%igen
Konzentration unter anderem auch eine hervorragende
Wirkung bei der Behandlung von Schuppenflechten und Haut-
pilzen.



1

5 Patentansprüche

10 1. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten, modifizierten wässrigen Chloritlösung mit einem Gehalt an einer Peroxyverbindung, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß eine schwach saure wässrige Lösung einer darin weitgehend stabilen Peroxyverbindung vorgegeben und dieser Lösung eine wässrige Lösung eines Chlorits so lange zudosiert wird, bis unter 15 Bildung einer grünlichen Lösung der pH-Wert von 7 überschritten ist.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxyverbindung eine anorganische Peroxyverbindung in Form von Wasserstoffperoxid, eines Persulfats, Percarbonats, Perborats oder eines Peroxids eines Alkali- oder Erdalkalimetalls verwendet wird.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß sie in der fertigen grünlichen Lösung in etwa 0,001 bis 0,01 molarer Konzentration vorliegt.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine handelsübliche wässrige Lösung eines Alkali- und/oder Erdalkalichlorits verwendet wird.

35



-23-

- 1 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß von einer schwach sauren
wässrigen Lösung eines pH-Wertes von ≤ 1 ausgegangen
wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß bei der Verwendung von
Wasser geringer Carbonathärte unter Inertgasatmos-
phäre gearbeitet wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß ein wasserlösliches
Phosphat hinzugegeben wird.
- 15 8. Stabilisierte modifizierte Chloritlösung,
e r h ä l t l i c h nach einem der Ansprüche 1
bis 7.
- 20 9. Verwendung der stabilisierten, modifizierten
Chloritlösung nach Anspruch 8 als Biozid, insbeson-
dere zur äußerlichen Behandlung von Hautkrankheiten
und -reizungen sowie zur Aufbereitung von Schwimm-
badwasser unter direktem Einleiten in den Wasser-
kreislauf.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 84/00046

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ³ : C 01 B 11/00; A 01 N 59/00; A 01 N 25/22		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ³	C 01 B 11/10; A 01 N 59/00; A 01 N 25/22	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	US. A. 2358866 (J.D. MACMAHON) 26 September 1944, see page 2, right hand column, lines 18-24; page 4, right hand column, lines 27-38, 44-51, 58-68	1.2.4
A	FR. A. 959544 (THE MATHIESON ALKALI-WORKS) 30 March 1950, see page 5, right hand column, lines 34-56	1.2.7
<p>⁶ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹	Date of Mailing of this International Search Report ¹⁹	
17 May 1984 (17.05.84)	02 July 1984 (02. 07.84)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
European Patent Office	.	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 84/00046 (SA 6586)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 08/06/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

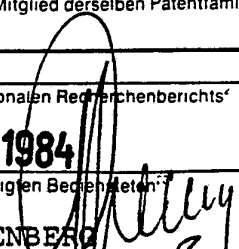
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 2358866		DE-A- 843394	
		GB-A- 588040	
		CH-A- 260569	
		FR-A- 916090	
		BE-A- 464370	

FR-A- 959544		US-A- 2526839	
		GB-A- 655056	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 84/00046

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ³		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. ³ : C 01 B 11/00; A 01 N 59/00; A 01 N 25/22		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. ³	C 01 B 11/10; A 01 N 59/00; A 01 N 25/22	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ¹⁴		
Art ⁶	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ¹⁸
A	US, A, 2358866 (J.D. MACMAHON) 26. September 1944, siehe Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 18-24; Seite 4, rechte Spalte, Zeilen 27-38, 44-51, 58-68 --	1,2,4
A	FR, A, 959544 (THE MATHIESON ALKALI-WORKS) 30. März 1950, siehe Seite 5, rechte Spalte, Zeilen 34-56 -----	1,2,7
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁵:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ¹		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts ⁴
17. Mai 1984		02 JUL. 1984
Internationale Recherchenbehörde ¹		Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten ²
Europäisches Patentamt		G.L.M. KRUYDENBERG 

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT UBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 84/00046 (SA 6586)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 08/06/84.

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 2358866		DE-A- 843394	
		GB-A- 588040	
		CH-A- 260569	
		FR-A- 916090	
		BE-A- 464370	

FR-A- 959544		US-A- 2526839	
		GB-A- 655056	

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