

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115447

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.02.78 (P. 204934)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.01.79

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1982

Int. Cl³.

C11D 7/00
/C11D 17/00

Twórca wynalazku: Wiesław Widerski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Rudniki”,
Rudniki Częstochowskie (Polska)

Środek myjąco-dezynfekujący w postaci roztworu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania na bazie nietrwałego podchlorynu sodowego i przy pomocy bardzo prostych i dostępnych urządzeń środek myjąco-dezynfekujący w postaci roztworu, oparty na podchlorynie sodowym, o dużej trwałości w czasie przechowywania.

Znane dotychczas i stosowane w technice sanitarnej w postaci roztworów wodnych wapno chlorowane i podchloryn sodowy mają tę niedogodność, że pierwszy z nich jest związkiem trudno rozpuszczalnym, drugi natomiast ulega bardzo szybko rozkładowi w procesie dezynfekcji, a co gorsza już podczas magazynowania, co znacznie ogranicza jego stosowanie w miejscach odległych od producenta.

Dotychczas znanych jest kilka środków myjąco-dezynfekujących opartych na podchlorynie sodowym jak też kilka sposobów otrzymywania z nietrwałego podchlorynu sodowego lub potasowego połączeń wykazujących bardzo trwałe utrzymywanie chloru aktywnego w czasie przechowywania. Trzy z nich chronione są patentami i wszystkie w zasadzie sprowadzają się do wytworzenia trwałego krystalicznego połączenia uwodnionego ortofosforanu trójsodowego z podchlorynem sodowym lub potasowym, w którym na jedną cząsteczkę podchlorynu przypada 3 do 6 cząsteczek uwodnionego ortofosforanu sodowego ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)_n NaOCl przy czym $n = 3-6$.

Trudność w otrzymywaniu tego połączenia polega na tym, że krystaliczny ortofosforan trójsodowy nie jest czystym związkiem lecz połączeniem krystalicznym $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ z NaOH, o podobnej budowie jak z NaOCl z tym, że powinowactwo NaOH do tworzenia tego związku jest znacznie większe niż podchlorynu.

Z tych krystalicznych połączeń uzyskuje się następnie w miejscu użytkowania roztwory wodne o własnościach utleniająco-dezynfekujących.

Różnice w sposobie otrzymywania wspomnianego związku opisanego w poszczególnych opisach patentowych polegają na tworzeniu żądanego połączenia albo z pominięciem krystalicznego ortofosforanu trójsodowego, wychodząc z dwuwodnego kwaśnego ortofosforanu dwusodowego przy ochronnym działaniu krzemianów (opis patentowy RFN nr 1004148), albo po uprzednim zniszczeniu struktury połączenia ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)_n NaOH przez stapianie (austriacki opis patentowy nr 137311), lub kalcynację (polski opis patentowy nr 76 604). Tak otrzymany składnik podstawowy zawiera jeszcze inne dodatki o działaniu czyszczącym lub jest mieszany z takimi dodatkami.

Środki myjąco-dezynfekujące wytwarzane według sposobów znanych z wymienionych wyżej opisów patentowych zawierają od 2 do 3% chloru aktywnego, którego trwałość podczas magazynowania wyrobu w przepisowych warunkach można liczyć w dziesiątkach miesięcy. Trwałość ta znika dopiero z chwilą sporządzenia roztworu w wodzie, gdy rozpoczyna się efektywne działanie środka.

Znane środki myjąco-dezynfekujące stanowiące mieszaninę podchlorynu sodowego z metakrzemianowym szkłem wodnym jak również jego modyfikacje z dodatkami fosforanów okazały się niestabilne w związku z nietrwałością w zachowaniu chloru aktywnego i brakiem standartowości (praktyczna trwałość chloru aktywnego w najlepszym przypadku dochodziła do 2 miesięcy, a często z niewyjaśnionych przyczyn następuje całkowity rozkład w ciągu paru dni).

Urządzenia do produkcji znanych środków myjąco-dezynfekujących nie są wprawdzie skomplikowane, niemniej wymagają, jak w przypadku sposobów według polskiego opisu patentowego nr 76 604, specjalnej linii produkcyjnej z takimi urządzeniami jak kalcynator do odwadniania krystalicznego ortofosforanu sodowego, reaktor z mieszadłem do prowadzenia reakcji sypkiego kalcynatu z roztworem podchlorynu, młyn do rozdrabniania powstałego produktu oraz mieszalnik do produktów sypkich dla przyrządzania ostatecznego składu środka z sodą amoniakalną, metakrzemianem sodowym i innymi dodatkami stosowanymi do produkcji środków myjących.

Niżej opisany sposób otrzymywania na bazie podchlorynu sodowego preparatu myjąco-dezynfekującego pozwala uniknąć tych trudności aparaturowych, gdyż jako produkt w postaci stężonego roztworu wymaga jedynie, w najprostszym przypadku zbiornika z ręcznym lub mechanicznym mieszadłem, w zależności od wielkości produkcji.

Wiadomo z literatury (W. Veigiel i inni), że krzemiany alkaliczne w pewnych warunkach i środowiskach posiadają własności synergetycznego oddziaływania na niektóre związki i procesy chemiczne n.p. wzmaganie działania myjącego, bakteriobójczego, inhibitującego korozję, klejącego itp. Rozpuszczalne krzemiany alkaliczne oddziałują również na roztwory podchlorynu w sensie przyspieszenia jego rozkładu zwłaszcza przy podniesionej temperaturze, lub przeciwnie hamowania i moderowania tej przemiany szczególnie w obecności i współdziale fosforanów i polifosforanów.

Stwierdzono, że same fosforany i polifosforany w roztworach z podchlorynem sodowym nie posiadają ochronnego wpływu na zachowanie chloru aktywnego.

Obecnie przy badaniach wpływu krzemianów na trwałość podczas przechowywania roztworów z chlorem aktywnym, które są znane ogólnie jako niestabilne, znaleziono taki zestaw jakościowy i ilościowy składników, w postaci roztworu, który posiada zdolności myjące i silnie dezynfekujące w związku ze znaczną zawartością podchlorynu sodowego, a jednocześnie jest trwały w czasie przechowywania i magazynowania.

Zestaw ten tylko przy znalezionym doborze ilości zawartych składników daje nieoczekiwany efekt utrzymywania stężenia chloru aktywnego, po pewnym niewielkim spadku początkowym, na praktycznie stałym poziomie, czym głównie różni się od innych roztworów, w których poziom stężenia chloru aktywnego obniża się w sposób stały w mniejszym lub w większym stopniu aż do całkowitego zaniku.

Zestaw składników, stanowiący środek według wynalazku, pozwala na otrzymanie w prosty sposób, a nie przez wytwarzanie addycyjnego związku krystalicznego podchlorynu sodowego z ortofosforanem trójsodowym, środka myjąco-dezynfekującego o dużej trwałości praktycznej.

Środek myjąco-dezynfekujący według wynalazku w porównaniu z produktami otrzymywanymi według polskiego opisu patentowego nr 76604 i innymi znanymi środkami odznacza się prócz prostoty wytwarzania i w związku z tym niskimi kosztami produkcji, doskonałą i absolutną rozpuszczalnością jako roztwór wodny, nie ustępując im jednocześnie co do zawartości chloru aktywnego w granicach 2–3,5% korzystnie 2,5% i zdolności myjących.

Środek według wynalazku stanowi mieszaninę: 1 części wagowej handlowego roztworu podchlorynu sodowego o gęstości około 1250 kg/m^3 i zawartości 130–150 g chloru aktywnego w litrze; 0,125 do 0,300 części wagowych krystalicznego ortofosforanu trójsodowego w przeliczeniu na P_2O_5 w ilości 0,2 do 0,5 części, korzystnie 0,4 części wagowych wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego; 0,085 do 0,300 części wagowych polifosforanów takich jak heksame tapolifosforan sodowy, trójpolfosforan sodowy, tetrapolfosforan sodowy lub ich mieszaniny w przeliczeniu na P_2O_5 w ilości 0,5 do 1,5 części, korzystnie 0,8 części wagowych do wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego. Suma zawartości ortofosforanu trójsodowego i polifosforanów w przeliczeniu na P_2O_5 powinna stanowić 0,8 do 1,6 części, korzystnie 1,2 części wagowych wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego, a wzajemny stosunek masy wprowadzonych polifosforanów do ortofosforanu liczony w P_2O_5 powinien pozostać jak 1:1 do 8:1, korzystnie 2:1; 1 do 1,75 części wagowych roztworu krzemianu sodowego (szkła wodnego sodowego) o gęstości $d_{20^\circ\text{C}} - 1300$ do $d_{20^\circ\text{C}} - 1500 \text{ kg/m}^3$ korzystnie 1400 kg/m^3 i o stosunku molowym nie mniejszym od 2:1, korzystnie 3:1, w takiej ilości, aby SiO_2 stanowił 2,5

do 4 części, korzystnie 3,5 części wagowych wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego; 1 do 2,2 części wagowych wody w takiej ilości, aby fosforany rozpuściły się bez trudności, nie powodując koagulacji kwasów krzemowych.

Praktycznie ilość wody nieodzownej do rozpuszczenia fosforanów oblicza się, mnożąc przez współczynnik 11,5 sumę zawartości masy P_2O_5 wprowadzonej z ortofosforanem i polifosforanami.

Jakakolwiek kolejność mieszania poszczególnych składników nie jest czynnikiem decydującym w sposobie wytwarzania środka według wynalazku, jednakże ze względów technologicznych dodawanie składników dobrze jest rozpocząć od trudniej mieszających się, np. od rozpuszczania obliczonej ilości ortofosforanu trójsodowego w obliczonej ilości wody, a następnie polifosforanów w sporządzonym roztworze ortofosforanu. Wtedy dopiero dodaje się mieszając całą ilość szkła wodnego i podchlorynu sodowego.

Przykład I. W pojemniku polietylenowym o objętości 10 dm^3 rozpuszczono w $3,7\text{ dm}^3$ wody o temperaturze pokojowej $0,700\text{ kg}$ krystalicznego ortofosforanu trójsodowego o zawartości około 18% P_2O_5 oraz $0,350\text{ kg}$ trójpolfosforanu sodowego o zawartości około 60% P_2O_5 . Po całkowitym rozpuszczeniu fosforanów do roztworu dodano wśród ciągłego mieszania $3,600\text{ kg}$ szkła wodnego o gęstości 1400 kg/m^3 , zawartości $27,22\%$ SiO_2 i module molowym 3 (stosunek molowy $SiO_2 : Na_2O$ jak 3:1), a następnie $2,5\text{ kg}$ (dwa litry) handlowego roztworu podchlorynu sodowego o zawartości 142 g chloru aktywnego w litrze. Mieszanie składników odbywało się ręcznie przy pomocy łopatkę porcelanowej.

Otrzymano $10,8\text{ kg}$ mieszaniny w postaci klarownego roztworu o barwie żółtawej, gęstości $d_{20^\circ C} - 1240\text{ kg/m}^3$, alkaliczności $4,2\%$ w przeliczeniu na Na_2O oraz zawierającej świeżo po otrzymaniu $2,62\%$ chloru aktywnego.

Cl akt.	2,62% wagowych
P_2O_5 sumar.	3,1% wagowych
SiO_2	9,1% wagowych

Trwałość chloru aktywnego w czasie przechowywania w pojemnikach polietylenowych lub szklanych podana jest w tabeli I.

Przykład II. W beczce stalowej, tzw. benzynowej z wyciętym dnem o pojemności 200 dm^3 rozpuszczono w 56 dm^3 wody o temperaturze pokojowej 9 kg krystalicznego ortofosforanu trójsodowego o zawartości około 18% P_2O_5 oraz 5 kg technicznego heksametapolifosforanu sodowego o zawartości 65% P_2O_5 .

Po całkowitym rozpuszczeniu fosforanów, do roztworu dodano przy ciągłym mieszanii wiostem winidurowym, 50 kg szkła wodnego o gęstości 1400 kg/m^3 , zawartości $27,22\%$ SiO_2 i module molowym 3, a następnie $37,5\text{ kg}$ (30 litrów) handlowego roztworu podchlorynu sodowego o zawartości 138 g chloru aktywnego w litrze.

Wydajność procesu wynosiła 157 kg gotowego roztworu. Otrzymana mieszanina była klarownym roztworem o barwie żółtawej, gęstości 1245 kg/m^3 , alkaliczności $4,1\%$ w przeliczeniu na Na_2O oraz zawierała zaraz po wykonaniu $2,64\%$ chloru aktywnego.

Skład chemiczny:

Cl akt.	2,64% wagowych
P_2O_5 sumar.	3,08% wagowych
SiO_2	8,6% wagowych

Preparat magazynowano w balonach szklanych.

Przykład III. W skali przemysłowej preparat wykonano w reaktorze o kształcie zbiornika cylindrycznego z dnem stożkowym pojemności całkowitej $5,5\text{ m}^3$, wykonanym z blachy stalowej zaopatrzonym w węzownicę stalową do ogrzewania parą lub chłodzenia wodą, wolnobieżne mieszadło ramowe (15 obr./min.) i spust do masy reakcyjnej.

W reaktorze rozpuszczono w 2000 dm^3 wody 300 kg krystalicznego fosforanu trójsodowego o zawartości około 18% P_2O_5 a następnie 160 kg heksametapolifosforanu o zawartości około 65% P_2O_5 . Wodę w celu szybszego rozpuszczenia fosforanów podgrzano do około $50^\circ C$. Po całkowitym rozpuszczeniu fosforanów dodano przy ciągłym mieszanii 1750 kg szkła wodnego o gęstości $d_{20^\circ C} 1420\text{ kg/m}^3$, zawartości $SiO_2 - 27,10\%$ i module molowym 2,9 a następnie 1000 dm^3 roztworu podchlorynu o zawartości 135 g chloru aktywnego w litrze, po czym produkt spuszczało do pojemników polietylenowych.

Wydajność procesu wynosiła $5,400\text{ kg}$.

Otrzymany płynny produkt był klarownym roztworem o barwie żółtawej, posiadał gęstość $d_{20^\circ C} - 1230\text{ kg/m}^3$, alkaliczność $4,5\%$ w przeliczeniu na Na_2O i zawierał po napełnieniu nim pojemników polietylenowych $2,47\%$ aktywnego chloru w litrze.

Skład chemiczny:

Cl akt.	2,47% wagowych
P ₂ O ₅	2,9% wagowych
SiO ₂	8,7% wagowych

Powyższe trzy pozytywne przykłady uzupełniono dla celów porównawczych przykładami roztworów podchlorynu sodowego ze składnikami o stężeniach różnych od zastrzeżonych.

Przykład IV. Podchloryn sodowy bez dodatków. 0,450 kg (0,360 dm³) handlowego roztworu podchlorynu sodowego uzupełniono wodą destylowaną do objętości 2 dm³. Zawartość chloru aktywnego w produkcie 2,6% wagowych.

Przykład V. Podchloryn sodowy z fosforanami. 0,562 kg (0,450 dm³) handlowego roztworu podchlorynu sodowego i 0,200 kg krystalicznego ortofosforanu trójsodowego z 0,1 kg heksametapolifosforanu sodowego rozpuszczonymi w niewielkiej ilości wody uzupełniono do objętości 2 dm³ wodą destylowaną.

Skład chemiczny roztworu:

Cl akt.	3,1% wagowych
P ₂ O ₅ sumar.	5,0% wagowych

Przykład VI. Podchloryn sodowy z krzemianem. Roztwór 4 kg pięciowodnego metakrzemianu sodowego w 2 dm³ wody zmieszano z 1,875 kg (1,5 dm³) handlowego roztworu podchlorynu sodowego, otrzymując roztwór o składzie chemicznym:

Skład chemiczny:

Cl akt.	2,62% wagowych
SiO ₂	14,0% wagowych

Przykład VII. Podchloryn sodowy z fosforanami i krzemianem. Roztwór o składzie jakościowym analogicznym do zastrzeżonego lecz o mniejszym stężeniu fosforanów i krzemianów był sporządzony przez zmieszanie uprzednio rozpuszczonego w wodzie krystalicznego ortofosforanu trójsodowego, heksametapolifosforanu sodowego i pięciowodnego metakrzemianu sodowego z handlowym podchlorynem sodowym w następujących ilościach:

Handlowy roztwór podchlorynu sodowego	– 2,5 kg (2 litry)
Krystaliczny ortofosforan sodowy	– 0,3 kg
Heksametapolifosforan sodowy	– 0,1 kg
Metakrzemian sodowy	– 1,5 kg
Woda	– 6,0 kg

Skład chemiczny roztworu:

Cl akt.	2,8% wagowych
P ₂ O ₅ sumar.	1,2% wagowych
SiO ₂	4,2% wagowych

W tabeli podano trwałość chloru aktywnego w czasie przechowywania dla roztworów uzyskanych według poszczególnych przykładów.

T a b e l a

Czas przechowywania	Zawartość Cl aktywnego w %						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
–	2,62	2,64	2,47	2,60	3,1	2,62	2,8
1/3 miesiąca	2,52	2,53	2,36	2,54	3,0	2,52	2,71
1 miesiąc	2,43	2,44	2,28	2,34	2,7	2,35	2,5
2 miesiące	2,32	2,34	2,21	2,03	2,3	1,98	2,2
3 miesiące	–	2,27	2,15	1,73	–	–	–
4 miesiące	2,22	2,22	2,12	1,48	1,7	–	1,78
6 miesięcy	2,14	2,14	2,06	0,85	–	1,1	1,45
8 miesięcy	2,11	2,10	2,05	0,29	0,8	–	–
10 miesięcy	2,09	2,08	2,03	0,00	–	0,52	0,95
12 miesięcy	2,08	2,07	–	–	–	–	–
15 miesięcy	2,05	–	–	–	–	–	–
18 miesięcy	2,04	–	–	–	–	–	0,19

Z tabeli widać, że zawartość chloru aktywnego w środku myjąco-dezynfekującym według wynalazku tylko w początkowym okresie spada nieco szybciej (szczególnie w pierwszej dekadzie, szybkość spadku wynosi 0,3% / miesiąc), by po upływie roku stać się prawie stabilną. W tych samych warunkach przechowywany fabryczny roztwór podchlorynu sodu lub jego roztwór z fosforanami traci aktywny chlor równomiernie (0,31 do 0,22% w miesiącu), a zawartość jego po 10 miesiącach spada prawie do zera.

Podobnie do roztworu samego podchlorynu lub z dodatkami fosforanów zachowują się roztwory podchlorynu sodowego z dodatkiem krzemianów lub krzemianów z fosforanami, ale spadek zawartości chloru jest już powolniejszy (0,2 do 0,1% w stosunku miesięcznym).

Roztwory VI i VII nie wykazują stabilności w utrzymaniu chloru aktywnego nawet na niskim poziomie jego zawartości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek myjąco-dezynfekujący w postaci roztworu wodnego, oparty na podchlorynie sodowym, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 1 część wagową roztworu podchlorynu sodowego o gęstości 1250 kg/m^3 i zawartości 130 do 150 g chloru aktywnego w dm^3 , 0,125 do 0,300 części wagowych krystalicznego ortofosforanu trójsodowego, 0,085 do 0,300 części wagowych takiego polifosforanu jak heksametapolifosforan sodowy, albo trójpolfosforan sodowy, albo tetrapolfosforan sodowy, albo ich mieszaniny, 1,000 do 1,750 części wagowych szkła wodnego sodowego oraz 1,000 do 2,200 części wagowych wody.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ortofosforan trójsodowy w przeliczeniu na P_2O_5 stanowi 0,2 do 0,5 części wagowych, korzystnie 0,4 części wagowych wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego, a polifosforan lub polifosforany w przeliczeniu na P_2O_5 stanowią 0,5 do 1,5 części wagowych, korzystnie 0,8 części wagowych wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że suma wprowadzonego P_2O_5 w ortofosforanie trójsodowym i polifosforanie lub polifosforanach stanowi 0,8 do 1,6 części wagowych, korzystnie 1,2 części wagowych wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego.

4. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosunek masy polifosforanu lub polifosforanów do masy ortofosforanu w przeliczeniu na P_2O_5 jest jak 1:1 do 8:1, korzystnie 2:1.

5. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera szkło wodne sodowe w przeliczeniu na SiO_2 w ilości 2,5 do 4 części wagowych, korzystnie 3,5 części wagowych wprowadzonego z podchlorynem chloru aktywnego.

6. Środek według zastrz. 1 lub 5, z n a m i e n n y t y m, że szkło wodne sodowe posiada moduł molowy (stosunek molowy $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$) nie mniejszy niż 2,0, korzystnie 3,0 i gęstość $d_{20^\circ\text{C}}$ 1300 do 1500 kg/m^3 , korzystnie 1400 kg/m^3 .

7. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ilość wody wynosi 11,5 części wagowych sumy zawartych polifosforanów i ortofosforanu w przeliczeniu na P_2O_5 .