



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 657 869 A5

⑤ Int. Cl.4: C 11 D 11/00
C 11 D 3/37
C 11 D 17/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 5901/83</p> <p>㉓ Anmeldungsdatum: 01.11.1983</p> <p>㉕ Priorität(en): 12.02.1983 DE 3304887</p> <p>㉗ Patent erteilt: 30.09.1986</p> <p>㉙ Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1986</p>	<p>㉚ Inhaber: Vorwerk & Co. Interholding GmbH, Wuppertal 2 (DE)</p> <p>㉜ Erfinder: Mesmer, Otto, Wuppertal 2 (DE) Polligkeit, Wolfgang, Dr., Schwelm (DE) Tröger, Wolfgang, Pulheim 3 (DE) Wolter, Andreas, Wuppertal 2 (DE)</p> <p>㉞ Vertreter: Rottmann Patentanwälte AG, Zürich</p>
--	--

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen und das hergestellte Reinigungsmittel.**

⑤⑦ Das Reinigungsmittel für textile Flächen, insbesondere für textile Bodenbeläge, enthält ein pulverförmiges, poröses Trägermaterial auf der Basis von Harnstoff-Formaldehyd - Harzschaum, welcher mit Reinigungsmitteln angereichert ist, wobei das dem Trägermaterial aus dem Aufschäumprozess innehaftende tensidhaltige Wasser vollständig homogen im Trägermaterial gespeichert ist, sowie mit den Reinigungsmitteln zusammen das fertige Produkt bildet. Zur Senkung des freien Formaldehydgehaltes wird dem in tensidhaltigen dem Trägermaterial innehaftenden Wasser, welches einen pH-Wert < 4 sowie einen herstellungsbedingten freien Formaldehyd Gehalt von max. 0,2 Gew.-% aufweist, Salze der schwefeligen Säure mit einem wirksamen Anteil bezogen auf das Anion der Säure von 0,01 - 2 Gew.-% zugegeben. Hierdurch wird der Anteil des freien Formaldehyds stark reduziert und der pH-Wert des Reinigungsmittels zwischen 6 - 9 eingestellt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen, insbesondere für textile Bodenbeläge, welches Reinigungsmittel ein pulverförmiges, poröses Trägermaterial aus einem aufgeschäumten plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum aufweist; mit Reinigungsmitteln angereichert ist; fertig konfektioniert in bezug auf das Trägermaterial ein Raumgewicht von 20–60 kg/m³ sowie ein Schüttgewicht von 50–150 g/Liter hat; die Korngröße des Trägermaterials 0,01–12 mm beträgt; das dem Trägermaterial innehaftende tensidhaltige Wasser mit einem Anteil von max. 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials, vollständig homogen im Trägermaterial gespeichert ist; aus der Mischung des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung gebildet wird, die 0,01–0,5 Gew.-% eines die Absaugbarkeit fördernden Antistatikums und 0,01–2 Gew.-% eines flüchtigen Alkalis sowie 0,5–5 Gew.-% einer die Wiederverschmutzung hemmenden Polymer-Tensid-Kombination enthält, dadurch gekennzeichnet, dass dem tensidhaltigen, dem Trägermaterial innehaftenden Wasser, welches einen pH-Wert < 4 sowie einen herstellungsbedingten freien Formaldehydgehalt von max. 0,20 Gew.-% aufweist, Salze der schwefeligen Säure mit einem wirksamen Anteil von 0,01–2,0 Gew.-% bezogen auf das Anion der Säure zugegeben werden.

2. Reinigungsmittel hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass dasselbe 0,01–2 Gew.-% Ammoniak enthält.

4. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1–4 Gew.-% Harnstoff enthält.

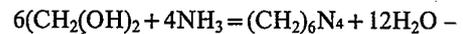
5. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 2–4, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1–2 Gew.-% Thiosulfat enthält.

6. Reinigungsmittel nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert desselben zwischen 6 und 9 eingestellt ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen, insbesondere textile Bodenbeläge, welches ein pulverförmiges, poröses Trägermaterial aus einem aufgeschäumten plastifiziertem Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum aufweist, mit Reinigungsmitteln angereichert ist, fertig konfektioniert in bezug auf das Trägermaterial ein Raumgewicht von 20–60 kg/m³ sowie ein Schüttgewicht von 50–150 g/Liter hat. Die Korngröße des Trägermaterials beträgt 0,01–12 mm. Das dem Trägermaterial innehaftende tensidhaltige Wasser mit einem Anteil von max. 80 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials ist vollständig homogen im Trägermaterial gespeichert. Das Reinigungsmittel wird aus der Mischung des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung gebildet, die 0,01–0,5 Gew.-% eines die Absaugbarkeit fördernden Antistatikums und 0,01–2 Gew.-% eines flüchtigen Alkalis sowie 0,5–5 Gew.-% einer die Wiederverschmutzung hemmenden Polymer-Tensid-Kombination enthält.

Derartige Reinigungsmittel sind bekannt und haben den Zweck, pulverartig auf textile Flächen aufgestreut zu werden, die textilen Fasern zu reinigen und sodann mit dem abgelösten, aufgenommenen Schmutz nach einer Abtrocknungszeit wieder von der textilen Fläche entfernt zu werden.

So ist z.B. aus der DE-PS 27 32 011 ein Reinigungsmittel der vorgenannten Art bekannt, bei dem der dem Trägermaterial innehaftende freie Formaldehydgehalt mittels eines flüchtigen Alkalis weitgehendst abgebunden werden soll. Eine derartige Lösung hat den Nachteil, dass der formaldehydbindende Mechanismus nach folgender Gleichung:



hierin bedeuten



nachteilig verläuft, indem das dem Reinigungsmittel innehaftende Wasser die Bildung des Urotropins auf der rechten Seite der Gleichung stört, so dass das in dem angestrebten pH-Wertbereich ein störender Anteil an freiem Formaldehyd vorhanden bleibt.

Des Weiteren ist es bekannt, die Formaldehydentwicklung aus aminoplastischen Schaumstoffen zu vermindern, indem man den fertigen Schaumstoff oberflächlich mit einem nicht flüchtigen, formaldehydbindenden Mittel behandelt, welches eine wässrige Mischung aus Harnstoff, Ammoniak, Ammoniumsulfid und einem wasseranziehenden bzw. wasserhaltenden Mittel aufweist.

Hierbei ist es nachteilig, dass das wasseranziehende bzw. wasserhaltende Mittel im bezug auf ein Bodenreinigungsmittel der erfindungsgemässen Art keine Anwendung finden kann, da diese die Abtrocknungszeit in erheblichem Masse verlängern und die Absaugbarkeit wesentlich verschlechtern würde.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, unter Vermeidung der vorgenannten Mängel, ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels zu schaffen, bei dem das freie Formaldehyd weitgehend abgebunden wird unter gleichzeitiger, automatischer Anhebung und Stabilisierung des pH-Werts.

Die vorstehende Aufgabe wird erfindungsgemäss durch das Verfahren gelöst, welches die im Anspruch 1 aufgeführten Merkmale aufweist. Dabei handelt es sich bei der die Wiederverschmutzung hemmenden Polymer-Tensid-Kombination um ein sog. Antisoiling-Mittel, welches z.B. unter dem Handelsnamen «Ubatol» bekannt ist und welches die Wiederanschmutzung von textilen Fasern verhindert.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen 2–6 und aus der Beschreibung.

Wie aus der vorerwähnten Gleichung

$6\text{CH}_2(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ hervorgeht, bildet sich Urotropin und Wasser. Wegen der Gleichgewichtslage wird das Formaldehyd nicht weit genug abgebunden. Verfäht man mit Salzen der schwefeligen Säuren, z.B. SO_3^{2-} , HSO_3^- und/oder Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, so bildet sich Hydroxymethylsulfonat – oder ähnliche Produkte $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – und gleichzeitig die Base OH^- , welche als Hydroniumionenfänger neutralisierend wirkt. Bezogen auf Sulfid ergibt sich folgende Gleichung:



Die Lage des Gleichgewichts ist pH-abhängig. In neutralem Milieu greift das Sulfidion bevorzugt den monomeren und polymeren freien Formaldehyd sowie den an N-Methylolgruppen halbacetalartig gebundenen Formaldehyd an. Unter sauer und basisch katalysierten Bedingungen wird jedoch auch der labil an N-Methylolgruppen gebundene Formaldehyd durch SO_3^{2-} abgebunden.

Die erfindungsgemässe Lösung hat den Vorteil, dass durch die weitmöglichste Absenkung des freien Formaldehyds ein toxikologisch und dermatologisch generell unbedenkliches Reinigungsmittel erzeugt wird. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass durch die Einstellung des pH-Werts das zu reinigende textile Flächengebilde bei sehr guter Reinigungskraft in keiner Weise geschädigt wird.

Ein darüber hinausgehender Vorteil der Erfindung ist darin begründet, dass ein produktionstechnischer Vorteil erzielt wird und somit ein umweltfreundliches wirtschaftli-

ches Gut dem Verbraucher zur Verfügung gestellt wird.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die vorstehende Erfindung verdeutlicht werden.

In den nachfolgenden Beispielen wurde von 12,5 Gew.-% Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum ausgegangen und mit den angegebenen Lösungsansätzen verfahren.

Die Ergebnisse sind in der abschliessend dargestellten Tabelle aufgelistet, wobei mit WAS die waschaktiven Substanzen bezeichnet sind, die aus der erwähnten Polymer-Tensid-Kombination bestehen:

Beispiel 1:

79,83 Gew.-%	Wasser
0,20 Gew.-%	Entschäumer
0,15 Gew.-%	Anti-Elektrostatikum
1,20 Gew.-%	Bakterizid plus WAS
0,10 Gew.-%	Parfümöl
5,00 Gew.-%	niedermolekularen Alkohol
0,57 Gew.-%	NH ₃ -Lösung (25%ig)
0,45 Gew.-%	SO ₃ ²⁻

Beispiel 2:

77,40 Gew.-%	Wasser
0,20 Gew.-%	Entschäumer
0,15 Gew.-%	Anti-Elektrostatikum
1,20 Gew.-%	Bakterizid plus WAS
0,10 Gew.-%	Parfümöl
5,00 Gew.-%	niedermolekularen Alkohol
0,41 Gew.-%	NH ₃ -Lsg. (25%ig)
2,36 Gew.-%	Harnstoff
0,41 Gew.-%	SO ₃ ²⁻

Beispiel 3:

77,35 Gew.-%	Wasser
0,20 Gew.-%	Entschäumer
0,15 Gew.-%	Anti-Elektrostatikum
1,20 Gew.-%	Bakterizid plus WAS

0,10 Gew.-%	Parfümöl
5,00 Gew.-%	niedermolekularer Alkohol
0,35 Gew.-%	NH ₃ -Lsg. (25%ig)
0,41 Gew.-%	SO ₃ ²⁻
2,60 Gew.-%	Harnstoff
0,14 Gew.-%	Thioharnstoff*

* In diesem Beispiel kann Thioharnstoff als Ersatz für Thio-sulfat und/oder Harnstoff verwendet werden.

10

Beispiel 4:

77,16 Gew.-%	Wasser
0,20 Gew.-%	Entschäumer
0,15 Gew.-%	Anti-Elektrostatikum
1,20 Gew.-%	Bakterizid plus WAS
0,10 Gew.-%	Parfümöl
5,00 Gew.-%	niedermolekularer Alkohol
0,43 Gew.-%	NH ₃ -Lsg. (25%ig)
2,65 Gew.-%	Harnstoff
0,41 Gew.-%	SO ₃ ²⁻
0,20 Gew.-%	S ₂ O ₃ ²⁻

Ergebnistabelle:

25 Mittel	pH-Wert	mg Formaldehyd	%
Reiniger ohne Zusatz	3,0	65 mg/50 g Mat.	100 %
Reiniger + NH ₃	8,4	10,7 mg/50 g Mat.	16,5%
30 Beispiel 1	8,1	4,0 mg/50 g Mat.	6,2%
Beispiel 2	8,1	1,7 mg/50 g Mat.	2,6%
Beispiel 3	7,0	1,2 mg/50 g Mat.	1,9%
Beispiel 4	7,2	7,2 mg/50 g Mat.	1,5%

35 Aus den Beispielen ist erkennbar, dass das freie Formaldehyd unter die zulässigen Grenzen unter gleichzeitiger Stabilisierung des pH-Werts abgesenkt ist.