

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164288 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3323/84

(22) Indleveringsdag: 06 jul 1984

(41) Alm. tilgængelig: 09 jan 1985

(44) Fremlagt: 01 jun 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 08 jul 1983 FR 8311427

(51) Int.Cl.5

C 11 D 7/54

C 11 D 3/395

// D 06 L 3/08

(71) Ansøger: SOCIETE *CHIMIQUES DES CHARBONNAGES S.A.; Tour Aurore - Place des Reflets; 92080 Paris - Defense 2, FR

(72) Opfinder: Pierre *Scotte; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Maskinopvaskemiddel på basis af chlorisocyanuratderivat samt fremgangsmåde til fremstilling af et sådant middel

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 911410

SE freml.skrift nr. 413411

(57) Sammen drag:

3323-84

Et maskinopvaskemiddel bestående af et overfladeaktivt middel, et blødgøringsmiddel valgt blandt polyphosphater, et alkalitetsdannende middel valgt blandt metasilicater eller lignende og som desinficerende middel et chlorisocyanuratderivat fremstilles ved, at man først overtrækker trichlorisocyanursyre med 1-10 vægt%, beregnet på syren, af en paraffinvoks med et smeltepunkt på under 60°C og derpå sammenblander den overtrukne syre med de øvrige komponenter.

Maskinopvaskemidlet har god lagerstabilitet.

DK 164288 B

- Den foreliggende opfindelse angår et hidtil ukendt maskinopvaskemiddel indeholdende et voksovertrukket chlorisocyanuratderivat, et blødgøringsmiddel valgt blandt polyphosphater, et middel til frembringelse af alkalitet, der i det mindste delvis består af natriumsilicater, og et overfladeaktivt middel. Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af et sådant maskinopvaskemiddel.
- Maskinopvask af husgeråd involverer såvel detergentvirkningen af opvaskemidlet som den mekaniske virkning af vandet. Opvaskemidlet må ud over sin detergentvirkning besidde en desinficerende kapacitet samt vandblødgørende egenskaber. Opvaskemidlet må derfor have en stærk detergentvirkning, men dets sammensætning skal derudover være sådan, at det ikke forårsager dannelse af skum, som er skadeligt over for vandets mekaniske indvirkning. Det er grunden til, at opvaskemidler som bekendt består af:
- et blødgøringsmiddel, der i almindelighed er valgt blandt polyphosphater. Man kan blandt de anvendte polyphosphater nævne natriumtripolyphosphat, natriumhexamethaphosphat og natriumpyrophosphat såvel som de tilsvarende kaliumpolyphosphater;
- et alkalitetsdannende middel, der i hovedsagen består af et natriummetasilicat i vandfri form eller på pentahydratform. (Som det er velkendt, kan natriumsilicat delvis erstatte natriumcarbonat, natriumsulfat eller natriumhydroxid);
- et ikke-skummende overfladeaktivt middel af den non-ioniske type, der er valgt blandt følgende produktklasser: ethoxylerede lineære alkoholer, kondensater af ethylenoxid og propylenoxid, alkoxyaminer, polyethoxyethere af fedtalkoholer, ethoxylerede alkylphenoler og phosphorsyreestere af fedtalkoholer. (Af hensyn til effektivite-

ten; den biologiske nedbrydning og omkostningerne vælger man fortrinsvis et overfladeaktivt middel inden for klassen bestående af ethoxylerede lineære alkoholer); og

5 et desinficerende middel.

Det anvendte desinficerende middel, som frigiver aktivt chlor, er i almindelighed et fast chlor-baseret produkt hørende til chlorisocyanurat-derivaterne. Det er hyppigst
10 et natrium- eller kaliumsalt af dichlorisocyanursyre.

Man har i praksis hidtil anvendt følgende forbindelser: vandfrit natriumdichlorisocyanurat med et indhold af aktivt chlor på 63%, et natriumdichlorisocyanurat-dihydrat
15 med 56% aktivt chlor, vandfrit kaliumdichlorisocyanurat med 59% aktivt chlor, kaliumdichlorisocyanurat-monohydrat med 56% aktivt chlor eller calciumdichlorisocyanurat-tetrahydrat med 56% aktivt chlor. Det aktive chlor er defineret som værende den oxiderende kapacitet, som skyldes
20 det positive chlor. Til bedre forståelse af, hvad der menes med positivt chlor, bør man erindre, at chlor, som foreligger i de ovenfor beskrevne chlorerede derivater, er bundet til et nitrogenatom, og at det foreligger deri i oxidationstrinnet + 1, dvs. Cl^+ . Under en oxidation-reduktionsproces forener Cl^+ -ionen sig med to elektroner
25 for at blive omdannet til Cl^- (chlorid) tilstand. Der frigives to ækvivalenter af et oxiderende middel, hvilket svarer til 71 g elementært chlor, skønt atomvægten kun er 35,5. Det betyder ligeledes, at et atom Cl^+ har samme
30 oxiderende kapacitet som et molekyle elementært chlor Cl_2 .

Der er blandt de øvrige chlorerede desinficerende midler tilhørende chlorisocyanurat-familien et medlem, som indeholder ca. 91% aktivt chlor: trichlorisocyanursyre. Det
35 ville derfor være fordelagtigt at være i stand til at anvende denne forbindelse på grund af dens høje indhold af

aktivt chlor. Uheldigvis har den ikke kunnet anvendes indtil nu, eftersom den har vist sig at være for reaktionsdygtig over for de øvrige komponenter i vaskemiddelpræparaterne, især i forhold til de overfladeaktive midler. Vaskemidlerne indeholdende trichlorisocyanursyre er ustabile under oplagringen, og de taber signifikante mængder af såvel chlor som af det overfladeaktive middel gennem gensidig ødelæggelse. Man har nu fundet et middel til at stabilisere trichlorisocyanursyre, især til at stabilisere forbindelsen med henblik på fremstilling af vaskemiddelpræparater, som er stabile under oplagring, og som er egnede til opvask af husgeråd i opvaskemaskiner.

Den foreliggende opfindelse angår således et hidtil ukendt maskinopvaskemiddel, som er egnet til opvask af husgeråd i en opvaskemaskine, og som indeholder et blødgøringsmiddel valgt blandt polyphosphater, et alkalitetsdannende middel valgt blandt natriumsilicater, et ikke-ionisk overfladeaktivt middel samt et voksovertrukket chlorisocyanuratderivat, og dette maskinopvaskemiddel er ejendommeligt ved, at det anvendte chlorisocyanuratderivat er trichlorisocyanursyre overtrukket med en paraffinvoks med et smeltepunkt på under 60 °C, som anvendes i en koncentration på 1-10 vægt pct. beregnet på vægten af syren.

Man har fundet, at paraffinvokser var forligelige med trichlorisocyanursyre. Yderligere gør de det muligt, når de anvendes i forholdsvis små mængder, at tilvejebringe en god stabilisering af syren. Ydermere er de dispergerbare under vaskebetingelserne, dvs. i vandige medier ved en temperatur på 50-60 °C.

Paraffinvokserne består af en blanding af faste carbonhydrider med høj molekylvægt (f.eks. $C_{36}H_{74}$), som har et smeltepunkt lavere end 60 °C og højere end 40 °C samt en viskositet ved 100 °C på mindre end 6 centipoise. De an-

vendes i en koncentration på 1-10 vægt pct. i forhold til trichlorisocyanursyren, fortrinsvis i en koncentration på 3-5 vægt pct. Ved koncentrationer over 5% opstår der vanskeligheder med hensyn til gennemførelse af overtrækningen, og det er nødvendigt at modificere reaktionsbetingelserne for at opnå et egnet overtræk. Anvendelse af mængder på over 10% fører ikke til nogen nævneværdig forbedring af lagerstabiliteten for de pågældende vaske-
10 middelpræparater. Anvendelsen af mængder på under 1% fører til en for dårlig stabilisering af syren.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af det omhandlede maskinopvaskemiddel er ejendommelig ved det i krav 3's kendetegnende del angivne.

15 Maskinopvaskemidlerne ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles ved, at man først gennemfører overtrækningen af chlorisocyanursyren med paraffinvoks. Denne overtrækningsproces gennemføres i et industrielt blandeapparat af en hvilken som helst type, såsom et tromleblandeapparat,
20 fortrinsvis i et blandeapparat udstyret med en anordning til opvarmning. Det er ligeledes muligt at anvende et roterende blandeapparat af cementblandertypen, i hvilket det smeltede voks sprøjtes ud på syren, der er opvarmet
25 til en temperatur i nærheden af 50 °C. Den anvendte temperatur gør det muligt at foretage en god fordeling af paraffinvoksen, som størkner ved afkøling. Den med voks overtrukne trichlorisocyanursyre blandes derpå i et andet blandeapparat med de øvrige komponenter i maskinopvaske-
30 midlet.

De forskellige øvrige komponenter, som anvendes ved fremstillingen af maskinopvaskemidlerne ifølge opfindelsen, anvendes i konventionelle indbyrdes vægtforhold.

35 Blødgøringsmidlet, der er valgt blandt polyphosphater, anvendes i en koncentration på 25-60 vægt pct., fortrins-

vis 40-50 vægtpct., beregnet i forhold til opvaskemidlets vægt.

5 Man anvender det alkalitetsdannende middel, som er valgt blandt natriumsilicater, i en koncentration på 30-70 vægtpct., fortrinsvis 40-60 vægtpct., i forhold til opvaskemidlets vægt. Som det er velkendt, kan natriumsilicat delvis erstattes af natriumcarbonat, natriumsulfat eller natriumhydroxid. Det ikke-ioniske overfladeaktive
10 middel anvendes i en koncentration på 0,5-4 vægtpct., fortrinsvis i en koncentration på 1-3 vægtpct. i forhold til opvaskemidlets vægt. Den med paraffinvoks overtrukne trichlorisocyanursyre anvendes i en koncentration på 0,5-5 vægtpct., fortrinsvis 1-3 vægtpct., i forhold til opvaskemidlets vægt.
15

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen nærmere.

EKSEMPEL 1

20 Man stabiliserer først trichlorisocyanursyre ved hjælp af paraffinvoks på følgende måde:

Syren opvarmes til en temperatur på 50 °C og anbringes derpå i et pilleovertrækningsapparat. Medens dette apparat roterer, påsprøjter man paraffinvoks ovenfra under anvendelse af en sprøjtepistol. Anvendelsestemperaturen gør det muligt at opnå en god fordeling af voksarterne, der størkner ved afkøling. Det anvendte paraffinvoks har
25 et smeltepunkt under 60 °C og en viskositet på 100 °C på mindre end 6 centistoke. Man fremstiller forskellige blandinger af syrer og af voksararter ved at anvende forskellige procentandele paraffinvoks. De på denne måde opnåede blandinger anvendes til fremstilling af de pågældende maskinopvaskemidler.
30
35

Man fremstiller maskinopvaskemidler med følgende sammensætninger (andelene er udtrykt i vægtandele):

natriumtripolyphosphat: 50 dele,

5

natriummetasilicat (vandfrit eller som hydrat med 5 molekyler vand): 50 dele

10 "PLURAFAC" RA 43 (ethoxyleret ikke-ionisk overfladeaktivt middel fremstillet af firmaet PCUK): 2 dele, og

trichlorisocyanursyre overtrukket med paraffinvoks: 2 dele.

15 Man fremstiller først i en blander af den roterende type en forblending af natriumtripolyphosphat og ikke-ionisk overfladeaktivt middel. Efter 20 minutters forløb opnår man en homogen blanding. Derpå sættes metasilicatet til blanderen. Efter 20 minutters forløb tilsættes den over-
20 trukne trichlorisocyanursyre. Det samlede præparat forbliver derpå i den roterende blander i 20 minutter. Procentindholdet af chlor, således som det bestemmes ved iodometrisk titrering, i opvaskemiddelblandingen er derpå 1,65%.

25

Det på denne måde fremstillede maskinopvaskemiddel anbringes i plastsække, som dækkes med en ikke-hermetisk lukning. Sækkene oplagres i en kontrolleret ovn under følgende betingelser:

30

temperatur: 40 °C,
relativ fugtighed: 80%.

35

Man udtager prøver efter en oplagringsperiode på mellem 1 og 3 måneder, og det resterende indhold af chlor bestemmes ved iodometrisk titrering. I tabel 1 er vist de resultater, der er opnået efter 50 dages oplagring af op-

vaskemiddelblandingen fremstillet ud fra vandfrit natriummetasilicat og trichlorisocyanursyre overtrukket ved hjælp af paraffinvoks, som blev anvendt i forskellige procentandele (udtrykt som vægt pct.). Resultaterne vedrørende resterende chlor er udtrykt som procentandele i forhold til det oprindelige chlorindhold.

TABEL 1

10	TRICHLORISOCYANURSYRE	Maskinopvaskemiddel % restchlor
	Ikke overtrukket med paraffinvoks	39
15	Overtrukket med 5% paraffinvoks med smp. 50-52 °C	81
	Overtrukket med 5% paraffinvoks med smp. 40-42 °C	78
20	Overtrukket med 5% paraffinvoks med smp. 58-60 °C	68,5

EKSEMPEL 2

Man gentager eksempel 1, idet man dog anvender natriummetasilicat-pentahydrat i stedet for det vandfri natriummetasilicat i eksempel 1 under anvendelsen af maskinopvaskemidlet. I tabel 2 er anført de opnåede resultater.

TABEL 2

TRICHLORISOCYANURSYRE	Maskinopvaskemiddel % restchlor
Ikke overtrukket med paraffinvoks	14
Overtrukket med 5% paraffinvoks med smp. 50-52 °C	38,5
Overtrukket med 5% paraffinvoks med smp. 40-42 °C	26,5
Overtrukket med 5% paraffinvoks med smp. 58-60 °C	30

EKSEMPEL 3

Man gentager eksemplerne 1 og 2, idet man anvender paraffinvoks med et smeltepunkt på 40-42 °C. Man udtager prøver efter en oplagringsperiode på 80 dage. I tabel 3 er vist de opnåede resultater for maskinopvaskemidler fremstillet ud fra enten vandfrit natriummetasilicat eller natriummetasilicat-pentahydrat.

TABEL 3

TRICHLORISOCYANURSYRE	% restchlor	
	maskinop- vaskemiddel fremstillet ud fra vand- frit natrium- metasilicat	maskinop- vaskemiddel fremstillet ud fra meta- silicat, pentahydrat
Ikke overtrukket syre	20	10
Syre overtrukket med 1% voks	30	15
Syreovertrukket med 2% voks	60	25
Syre overtrukket med 5% voks	78	26,5
Syre overtrukket med 10% voks	78	27

P a t e n t k r a v:

1. Maskinopvaskemiddel indeholdende et voksovertrukket
5 chlorisocyanuratderivat, et blødgøringsmiddel valgt
blandt polyphosphater, et alkalitetsdannende middel, der
i det mindste delvis består af natriumsilicater, og et
overfladeaktivt middel, k e n d e t e g n e t ved, at
10 det anvendte chlorisocyanuratderivat er trichloriso-
cyanursyre overtrukket med en paraffinvoks med et smelte-
punkt på under 60 °C og anvendt i en koncentration på 1-
10 vægt pct. beregnet på syren.
2. Maskinopvaskemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g -
15 n e t ved, at den anvendte mængde paraffinvoks er 3-5
vægt pct. beregnet på syren.
3. Fremgangsmåde til fremstilling af maskinopvaskemidlet
ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at
20 trichlorisocyanursyren overtrækkes med paraffinvoks i en
mængde på 1-10 vægt pct. beregnet på syren, før den sam-
menblandes med de øvrige i maskinopvaskemidlet indgående
komponenter.
- 25 4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
ved, at man sprøjter det smeltede voks på den til 50 °C
opvarmede trichlorisocyanursyre.

30

35