



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309893**

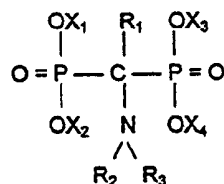
(13) B1

(51) Int Cl⁷ A 61 L 2/16

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19975454	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.11.27	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.11.27	(30) Prioritet	1996.11.29, SE. 9604414
(41) Alm. tilgj.	1998.06.02		
(45) Meddelt dato	2001.04.17		
(71) Patenthaver	Eka Chemicals AB, S-445 80 Bohus, SE		
(72) Oppfinner	Gunilla Jadesjö, Kungälv, SE		
	Gunnil Jönsson, Nol, SE		
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo		

- (54) **Benevnelse** **Sammensetning egnet for rensing, desinfisering og/eller bleking som inneholder hydrogenperoksid, surfaktant og et fosfonsyrebasert komplekseringsmiddel, samt anvendelse av samme**
- (56) **Anførte publikasjoner** US 433214, WO 9512029, EP A 141355, US 4752354, DD 144073, US 5541041
- (57) **Sammendrag** Den foreliggende oppfinnelse vedrører en sammensetning egnet for rensing, desinfisering og bleking omfattende en sur vandig løsning av hydrogenperoksid, en surfaktant og et fosfonsyrebasert komplekseringsmiddel valgt fra biodegraderbare 1-aminalkan-1,1-difosfonsyrer, eller salter derav, med formelen:



hvor R_1 er valgt fra hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl og fenyl; R_2 og R_3 , uavhengig av hverandre, er valgt fra hydrogen, C_1 - C_{22} -alkyl, C_5 - C_6 -sykloalkyl, fenyl, C_7 - C_{18} -alkylfenyl, C_7 - C_{18} -fenylalkyl, en C_1 - C_{10} -alkanolradikal, en karboksyalkylradikal med opptil 10 karbonatomer, hvor R_2 og R_3 sammen med nitrogenet kan danne en piperidin-, pyrrolidon- eller en morfolingruppe; og X_1 til X_4 , uavhengig av hverandre, er valgt fra hydrogen, alkalimetall og ammonium. Oppfinnelsen vedrører også anvendelsen av en slik sammensetning for desinfisering, bleking, fjerning av flekker fra tekstiler eller fjerning av kalkavsetninger.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører, som angitt i krav 1's ingress, en vandig sammensetning egnet for rensing, desinfisering og/eller bleking, samt anvendelse av en slik sammensetning, som angitt i krav 10.

5

Rensing og desinfisering av harde overflater, bleking av tøy og flekkfjerning, både i hjemmene og industrielt, utføres ofte med klorbaserte kjemikalier så som hypokloritt i vandig løsning som generelt er effektiv ved desinfisering og bleking, eller organiske løsningsmidler, enzymer og surfaktanter effektive ved flekkfjerning og rensing. Imidlertid er ikke hypokloritt anvendelig ved fjerning av kalksåpe, og det kan også skade tekstilfibre og de originale farger derav. Ytterligere er det av miljømessige årsaker ønskelig å unngå klorbaserte midler.

15

Hydrogenperoksid er kjent som et miljøvennlig oksidasjons- og desinfeksjonsmiddel. I den bakterielle celle reagerer hydrogenperoksid med -SH-grupper og ødelegger derved SH-inneholdende enzymer og inhiberer proteinsyntese. Imidlertid har hydrogenperoksid en dårlig stabilitet, spesielt i kombinasjon med andre ingredienser så som surfaktanter og organisk syre. Selv om hydrogenperoksidstabilitet kan forbedres ved tilsats av chelaterende midler så som fosfonater, er det vanskelig å finne et fosfonat som både er biodegraderbart og effektiv som en hydrogenperoksidstabilisator.

20

25

EP-B1-87049 beskriver en sammensetning for desinfisering, hvilken sammensetning omfatter hydrogenperoksid, en sur fosforholdig forbindelse så som fosforsyre, og et kompleksende middel valgt fra visse fosfonsyrer eller salter derav.

30

EP-A1-517996 beskriver en hydrogenperoksid-basert sammensetning omfattende en spesifikk klasse surfaktanter.

WPI Akk. Nr. 93-004727/01, abstrakt av JP-A-4332800 beskriver en detergentsammensetning inneholdende hydrogenperoksid, en organisk eller uorganisk syre og en karboksylsyre-type polymer.

WPI Akk. Nr. 88-004846/01, abstrakt av JP-A-62270509 beskriver en sammensetning for fjerning av marine vesener fra konstruksjoner anvendt i sjøvann, hvilken sammensetning omfatter sitronsyre, hydrogenperoksid og en surfaktant.

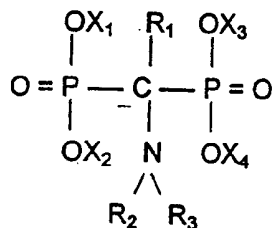
WO 93/14183 beskriver en detergentsammensetning omfattende en surfaktant, oksygenblekemiddel så som hydrogenperoksid og et sekvesteringsmiddel for metall.

WO 91/08981 beskriver en løsning for stabilisering av hydrogenperoksid omfattende sitronsyre, vinsyre og fosforsyre.

WO 94/07803 beskriver anvendelsen av en sammensetning omfattende et oksidasjonsmiddel, en organisk syre og en fosfonsyre for fjerning av magnetittavsetninger i vannforsyningssystemer.

Det er et formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en lagringsstabil sammensetning basert på hydrogenperoksid som er effektiv i flere sammenhenger, innbefattende vasking, bleking, desinfisering, fjerning av flekker på tekstiler og alternativt fjerning av kalkavsetninger og som kun inneholder miljøakseptable komponenter. Sammensetningen er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, nemlig at den er en sur vandig løsning med pH under 6 av hydrogenperoksid, en surfaktant og et fosfonsy-

rebasert komplekseringsmiddel valgt fra biodegraderbare 1-aminalkan-1,1-difosfonsyrer, eller salter derav, med formelen:



hvor R_1 er valgt fra hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl og fenyl; R_2 og R_3 , uavhengig av hverandre, er valgt fra hydrogen, C_1 - C_{22} -alkyl, C_5 - C_6 -sykloalkyl, fenyl, C_7 - C_{18} -alkylfenyl, C_7 - C_{18} -fenylalkyl, en C_1 - C_{10} -alkanolradikal, en karboksyalkylradikal med opptil 10 karbonatomer, hvor R_2 og R_3 sammen med nitrogenatomet kan danne en piperidin-, pyrrolidin- eller en morfolin-gruppe; og X_1 til X_4 uavhengig av hverandre, velges fra hydrogen, alkalimetall og ammonium, ytterligere trekk fremgår av kravene 2-9. Fremstilling av slike fosfonsyrer er beskrevet for eksempel i US 3899496, US 3979385 og "Synthesis of 1-dialkylaminoalkylidene diphosphonic acids and their properties for complex formation", Fukuda, M., et al., Yukagaku, volum 25, nr. 6, s. 362-64 (1976).

Fortrinnsvis er R_1 hydrogen. Det er også foretrukket at R_2 og R_3 velges fra hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, eller danner en morfolingruppe sammen med nitrogenet. Spesielt foretrukne komplekseringsmidler velges fra morfolinmetandifosfonsyre, N,N-dimetylamindimetyldifosfonsyre, aminmetyldifosfonsyre eller salter derav, fortrinnsvis natriumsalter.

Sammensetningen inneholder passende én eller flere fosfonsyrebaserte komplekseringsmidler ifølge beskrivelsen over i

en mengde i området 0,5-10 vekt%, fortrinnsvis i området 1-4 vekt% basert på hydrogenperoksidinnholdet.

Passende er sammensetningens pH under 6, fortrinnsvis under 4, mest foretrukket under 3, hvilket fremmer den mikrobielle aktivitet samt evnen til å fjerne kalk i for eksempel badekar, toalettskåler eller lignende. En lav pH forbedrer også hydrogenperoksidets stabilitet. Imidlertid er pH fortrinnsvis over om lag 0,5, mest foretrukket over om lag 2.

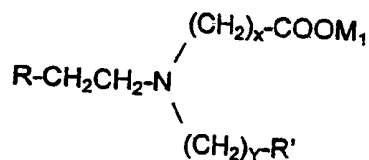
Selv om det er mulig, er det foretrukket ikke å innbefatte vesentlige mengder syrer bortsett fra små mengder fosforsyrer ifølge beskrivelsen over, da de fleste organiske syrer har en negativ innvirkning på hydrogenperoksidets stabilitet, og de fleste uorganiske syrer, så som fosforsyre, er ikke ønskelig fra et miljømessig synspunkt.

Surfaktanten letter fjerning av skitt, og spesielt er ikke-ioniske surfaktanter utmerkede for fjerning av fett eller pigmenter, men de kan også fremme den antimikrobielle effekt når de ødelegger bakterielle cellemembraner. Foretrukne surfaktanter er kompatible med hydrogenperoksid i sure løsninger, hvilket betyr at de ikke forårsaker dekomponering av hydrogenperoksidet; hydrogenperoksidet eller syren forårsaker heller ikke dekomponering av surfaktantene. Ytterligere er surfaktantene fortrinnsvis miljøvennlige og biodegraderbare.

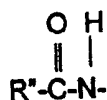
Sammensetningen inneholder én eller flere ulike surfaktanter. Fortrinnsvis omfatter den en ikke-ionisk surfaktant eller en amfoter surfaktant eller en blanding derav. Selv om det ikke er foretrukket, er det også mulig å inkludere ikke-ioniske surfaktanter som ett alternativ eller et tillegg.

Foretrukne ikke-ioniske surfaktanter velges fra etoksylerte fettsyrer, alkoholer, aminer eller amider, fortrinnsvis omfattende 1-12, mest foretrukket 4-8 mol etylenoksid per mol syre, alkohol, amin eller amid. Fortrinnsvis omfatter syren, alkoholen eller amidet i området 7-15, mest foretrukket 9-11 karbonatomer. Anvendelige ikke-ioniske surfaktanter kan være høytskummende så som en etoksylert alkohol inneholdende 11 karbonatomer og 8 etylenoksider, eller lavtskummende så som et smalt område etoksylert alkohol inneholdende 9 karbonatomer og 6 etylenoksider.

Foretrukne amfotere surfaktanter velges fra derivater av fortrinnsvis alifatiske aminer omfattende én eller flere anioniske grupper så som karboksy, sulfo eller sulfato. Spesielt foretrukne amfotere surfaktanter tilfredsstiller formelen:



hvor x og y , uavhengig av hverandre, er fra 1 til 5, R' er $-\text{COOM}_2$ eller $-\text{OH}$, M_1 og M_2 er, uavhengig av hverandre, H, ammonium eller et alkalimetall så som Na, K eller Li, R er en rettkjedet eller en forgrenet karbonkjede med 1-8 karbonatomer eller et amid med formelen:



hvor R'' er en rettkjedet eller en forgrenet karbonkjede med 1-8 karbonatomer. Det er foretrukket at R' er COOM_2 og

at R er en rettkjedet eller en forgrenet karbonkjede. Eksempler på foretrukne amfotere surfaktanter er oktyliminodipropionat og kaparylamfodiacetat som er kommersielt tilgjengelige under henholdsvis varemerket Ampholak[®] YJH40

5 (Akzo Nobel) og Ampholak[®] XJO (Akzo Nobel).

En sammensetning ifølge oppfinnelsen kan være i form av et konsentrat som skal fortynnes før anvendelse. Et slikt konsentrat kan passende inneholde i området 10-60 vekt%, fortrinnsvis i området 30-50 vekt% hydrogenperoksid, i området 5-30 vekt%, fortrinnsvis 10-20 vekt% surfaktanter og i området 0,05-10 vekt%, fortrinnsvis 1-5 vekt% fosfonsyrebaserte komplekseringsmidler som beskrevet tidligere. Balansen utgjøres fortrinnsvis av vann. Konsentratets pH er egnet i området 0,5-6, fortrinnsvis i området 1-3. En slik sammensetning fortynnes fortrinnsvis om lag 10-50 ganger før anvendelse og er deretter egnet for rensing og desinfisering av harde overflater, spesielt i matvareindustrien hvor det er viktig å ødelegge humane patogener, samt produksjon

10
15
20

En klar-for-anvendelse sammensetning egnet for rensing, desinfisering eller flekkfjerning i hjemmene inneholder passende i området 0,1-10 vekt%, fortrinnsvis i området 4-6 vekt% hydrogenperoksid, i området 0,1-10 vekt%, fortrinnsvis 2-6 vekt% surfaktanter og i området 0,01-5 vekt%, fortrinnsvis 0,1-1 vekt% fosfonsyrebaserte komplekseringsmidler som beskrevet tidligere. Balansen utgjøres i hovedsak av vann. Sammensetningens pH er egnet i området 1,5-6, fortrinnsvis 2-4. Sammensetningen er svært effektiv ved rensing av kjøkken og badrom og ved fjerning av flekker fra tekstiler. Den kan også anvendes utendørs for fjerning eller inhibering av vekst av mugg eller alger på tre eller andre materialer. Dersom egnet, kan den kombineres med en ordinær alkalisk detergent for å bedre bleking av tøy.

25
30
35

Sammensetningen ifølge oppfinnelsen kan enkelt fremstilles ved å blande komponentene til ønskede konsentrasjoner.

- 5 Oppfinnelsen vedrører også anvendelse av en sammensetning som beskrevet heri for desinfisering, bleking, fjerning av flekker fra tekstiler eller fjerning av kalkavsetninger.

Oppfinnelsen er ytterligere illustrert ved de følgende eksempler. Dersom ikke annet er spesifisert, refererer alle konsentrasjoner og prosenter til vekt%.

Eksempel: En sammensetning ifølge foreliggende oppfinnelse med en pH på 3,1 og omfattende en vandig løsning av 5 % hydrogenperoksid, 2,5 % etoksylerte C₁₀-C₁₄-fettalkoholer med 7 mol etylenoksid og 1 mol propylenoksid som en høytskummende ikke-ionisk surfaktant, 2,5 % etoksylert C₁₆-C₁₈-amid med 4 mol etylenoksid som en lavtskummende ikke-ionisk surfaktant, og 0,05 % morfolinmetandifosfonsyre ble fremstilt ved å blande komponentene. Hydrogenperoksidets stabilitet ble undersøkt ved å lagre sammensetningen 42 dager ved 40°C. Det ble funnet at 99,8 % av hydrogenperoksidet ble igjen.

25 Evnen til å fjerne flekker fra fargede tøystykker ble undersøkt for sammensetningen over, og som sammenligningsgrunnlag, for en kommersielt tilgjengelig hypoklorittbasert sammensetning solgt under varemerket Klorin®. Flekkene ble påført grundig og tørket. De to sammensetningene ble ført på flekkene i løpet av 6 timer, og tøystykkene ble deretter vasket i en maskin med en detergent som ikke inneholdt noe blekemiddel. Tøystykkene var av ulikt materiale: bomull, polyester, silke, viskose og ull, og de originale fargene var mørkeblå og beige. Effektiviteten ble vurdert visuelt, og de ulike prøvene ble markert på en skala fra 0-3 hvor 3

betyr fullstendig fjerning av flekken. Resultatene er gitt i Tabell 1.

Tabell 1. Flekkfjerning

Flekk	Oppfinnelse	Klorin®
Rødvin	3	3
Sjokolade	3	2
Kaffe	3	3
Te	3	3
Blåbær	3	2
Brun saus	2	1

5

Tabell 2 under viser skaden på fibre og avfargingen og er markert på en skala fra 0-3 hvor 3 betyr en skarp synlig skade og avfarging, og 0 betyr ingen skade. Klorin® ble fortynnet 10 ganger før applikasjon. Etter 2 timers behandling ble tøystykkene skyllet i varmt vann.

10

Tabell 2. Effekt på fiber og farge

	Oppfinnelse		Klorin® fortynnet 1:10	
	Fiberskade	Fargebleking	Fiberskade	Fargebleking
Bomull	0	0	0	3
Polyester	0	0	0	1
Silke	0	0	3	3
Ull	0	0	3	0
Viskose	0	0	0	3

15

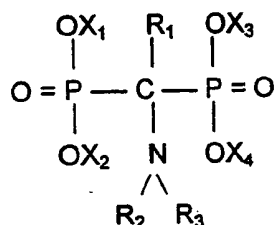
Det ble funnet at både originalfargen og fibre på tøystykkene behandlet med Klorin® hadde blitt skadet, mens ingen slik effekt kunne observeres på stykkene behandlet med sammensetningen ifølge oppfinnelsen.

20

P a t e n t k r a v

1. Sammensetning egnet for rensing, desinfisering og/eller bleking,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den er en vandig løsning med pH under 6, og omfatter hydrogenperoksid, en surfaktant og et fosfonsyrebasert komplekseringsmiddel valgt fra biodegraderbare 1-aminalkan-1,1-difosfonsyrer, eller salter derav, med formelen:



15 hvori R₁ er valgt fra hydrogen, C₁-C₄-alkyl og fenyl; R₂ og R₃, uavhengig av hverandre, er valgt fra hydrogen, C₁-C₂₂-alkyl, C₅-C₆-sykloalkyl, fenyl, C₇-C₁₈-alkylfenyl, C₇-C₁₈-fenylalkyl, en C₁-C₁₀-alkanolradikal, en karboksyalkylradikal med opptil 10 karbonatomer, hvori R₂ og R₃ sammen med nitrogenatomet kan danne en piperidin-, pyrrolidin- eller en morfolingruppe; og X₁ til X₄, uavhengig av hverandre, er valgt fra hydrogen, alkalimetall og ammonium.

25 2. Sammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R₁ er hydrogen.

3. Sammensetning ifølge krav 2,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen omfatter et komplekseringsmiddel valgt fra morfolinmetandifosfonsyre, N,N-dimetylaminodimetyldifosfonsyre, aminometyldifosfonsyre eller salter derav.

4. Sammensetning ifølge ethvert av kravene 1-3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen in-
neholder ett eller flere fosfonsyrebaserte komplekse-
ringsmidler ifølge ethvert av kravene 1-3 i en mengde i om-
5 rådet 0,5-10 vekt% basert på hydrogenperoksidinnholdet.

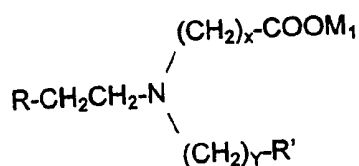
5. Sammensetning ifølge ethvert av kravene 1-4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen ikke
omfatter noen vesentlige mengder fosforsyre eller fosfater.

10

6. Sammensetning ifølge ethvert av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen om-
fatter en ikke-ionisk surfaktant eller en amfoter surfak-
tant eller en blanding derav som er kompatibel med hydro-
15 genperoksid i sur løsning.

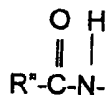
7. Sammensetning ifølge krav 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen om-
fatter en amfoter surfaktant som tilfredsstiller formelen:

20



25

hvor x og y er, uavhengig av hverandre, fra 1 til 5, R' er
-COOM₂ eller -OH, M_1 og M_2 er, uavhengig av hverandre, hy-
30 drogen, ammonium eller et alkalimetall, R er en rettkjedet
eller en forgrenet karbonkjede med opptil 1 til 8 karbon-
atomer eller et amid med formelen:



35

hvor R'' er en rettkjedet eller forgrenet karbonkjede med i området 1-8 karbonatomer.

8. Sammensetning ifølge krav 7,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at R' er $-COOM_2$.

9. Sammensetning ifølge ethvert av kravene 7-8,

k a r a k t e r i s e r t v e d at R er en rettkjedet eller en forgrenet karbonkjede.

10

10. Anvendelse av en sammensetning ifølge ethvert av kravene 1-9 for desinfisering, bleking, fjerning av flekker fra tekstiler eller fjerning av kalkavsetninger.