



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

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

⑪ CH 664 372 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 11 D 3/37
C 11 D 11/00
C 11 D 17/06

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 931/85

②② Anmeldungsdatum: 01.03.1985

③⑩ Priorität(en): 02.03.1984 DE 3407793

②④ Patent erteilt: 29.02.1988

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1988

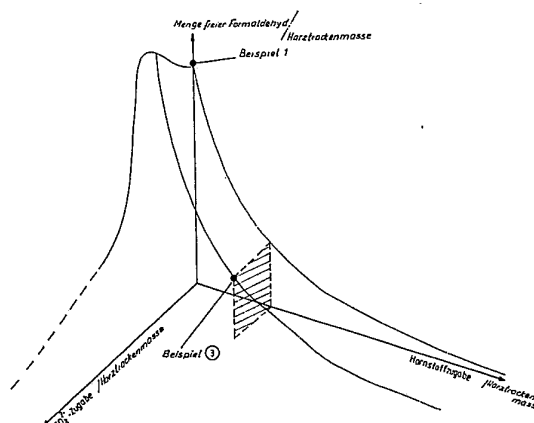
⑦③ Inhaber:
Vorwerk & Co. Interholding GmbH, Wuppertal 2
(DE)

⑦② Erfinder:
Mesmer, Otto, Wuppertal 2 (DE)
Polligkeit, Wolfgang, Dr. rer. nat., Ennepetal
(DE)
Schiffer, Ernst-Uwe, Wuppertal 1 (DE)
Tröger, Wolfgang, Pulheim/Stommeln (DE)
Wolter, Andreas, Wülfrath (DE)

⑦④ Vertreter:
Rottmann Patentanwälte AG, Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen.

⑤⑦ Das Reinigungsmittel enthält ein Trägermaterial aus einem aufgeschäumten, plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum. Das Produkt hat ein Raumgewicht von 20 bis 60 kg/m³, und ein Schüttgewicht von 50 bis 150 g/l. Die Korngrösse des Trägermaterials beträgt 0,01 bis 12 mm. Bei der Herstellung wird der vorhandene freie Formaldehyd abgebunden. Dazu dienen formaldehydbindende Stoffe, mit Ausnahme von Sulfit bei der Schaummittellösung, sowie stabilisierende Stoffe, welche zugegeben werden. Das Trägermaterial ist frei von freiem Formaldehyd, so dass keine entsprechenden schädlichen Umweltausschüttungen auftreten.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen, insbesondere textile Bodenbeläge, welches ein pulverförmiges poröses Trägermaterial aus einem aufgeschäumten plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum enthält und mit Reinigungsmitteln angereichert ist, wobei

a) das fertig konfektionierte Produkt in bezug auf das Trägermaterial ein Raumgewicht von 20 bis 60 kg/m³ sowie ein Schüttgewicht von 50 bis 150 g/l aufweist;

b) die Korngrösse des Trägermaterials 0,01 bis 12 mm beträgt;

c) 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; und

d) das Reinigungsmittel sich aus der Mischung des Trägermaterials mit einer stark konzentrierten wässrigen Reinigungslösung ergibt;

dadurch gekennzeichnet, dass vor und/oder während des Aufschäumens des plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäums der vorhandene freie Formaldehyd während des Herstellungsprozesses abgebunden wird, indem formaldehydbindende Stoffe – mit Ausnahme von Sulfid bei der Schaummittellösung – sowie stabilisierende Stoffe der Schaummittellösung und/oder der Harzlösung zugegeben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass vor und/oder während des Aufschäumens dem wässrigen Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat Harnstoff zugesetzt wird, so dass im fertigen Schaumstoff ein Molverhältnis von Gesamtharnstoff zu Gesamtformaldehyd von 0,62 bis 0,95 zu 1 vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem wässrigen Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat 0 bis 1,64 Gew.-% Sulfid (bezogen auf die Harztrockensubstanz) in Form eines wasserlöslichen Salzes der schwefligen Säure vor und/oder während des Aufschäumens zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Harz-Vorkondensatlösung und/oder der Schaummittellösung 0,001 bis 5 Gew.-% thixotropierende Substanzen, wie z.B. Schichtsilikat oder amorphes Siliziumdioxid, zur Stabilisierung des Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäums während der Aushärtung zugeschlagen werden.

5. Reinigungsmittel für textile Flächen, insbesondere textile Bodenbeläge, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen, insbesondere für textile Bodenbeläge, nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Derartige Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln haben den Zweck, in einem Arbeitsgang ein rationell und umweltschonend herstellbares Reinigungsmittel fertigen zu können, welches vom Benutzer ohne jegliche negative Einwirkung angewendet werden kann. Eine solche negative Einwirkung liegt vor, wenn der aus dem Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum entweichende, herstellungsbedingte Formaldehyd beim Reinigungsvorgang in die Raumluft gelangt. Um dies zu vermeiden, sind Verfahren bekannt, bei denen der freie Formaldehyd aus dem Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum durch nachträgliche Zugabe von formaldehydbindenden Agenzien reduziert wird.

So ist z.B. aus der DE-OS 29 17 064 ein Verfahren zur Ver-

minderung der Formaldehydentwicklung aus aminoplastischen Schaumstoffen bekannt, bei dem der fertige Schaumstoff oberflächlich mit einem im wesentlichen nicht flüchtigen formaldehydbindenden, Feuchtigkeit anziehenden Mittel behandelt wird. Hierbei soll das formaldehydbindende Mittel eine wässrige Lösung von Harnstoff oder eines Salzes der schwefeligen Säure sowie eine wässrige Mischung aus Harnstoff, Ammoniak, Ammoniumsulfid und einem wasserhaltenden bzw. anziehenden Mittel sein.

Bei derartigen Verfahren ist es nachteilig, dass diese Mittel nachträglich dem Schaumstoff bzw. den aminoplastischen Trägermaterialien beigelegt werden müssen, insbesondere bedeutet dies einen zusätzlichen Verfahrensschritt. Darüber hinaus zeigt es sich nachteilig, dass sich hierdurch eine inhomogene Verteilung der formaldehydbindenden Agenzien, insbesondere im nicht zerkleinerten Zustand, ergibt, welches wiederum eine erhöhte Emission an Formaldehyd bei Herstellung und Weiterverarbeitung des Schaumstoffes zu einem Reinigungsmittel nach sich zieht.

Ferner ist ein Verfahren bekannt, bei welchem der herstellungsbedingte Formaldehydgehalt in feuchten, aminoplastischen Trägermaterialien für Reinigungsmittel durch die Kombination einer Wirkstofflösung mit den Formaldehydfängern Harnstoff und Sulfid reduziert wird.

Bei allen bekannten Verfahren ist es von Nachteil, dass bei der Herstellung eines aus aufgeschäumtem Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum durch Mahlung hergestellten, körnigen Trägermaterials wegen der dabei auftretenden starken Formaldehydemission kostspielige, umweltschützende Massnahmen vorgeschrieben sind.

Zur Vermeidung der beschriebenen Nachteile der vorgenannten Lösungen liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen zu schaffen, wobei der als Trägermaterial verwendete Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum bereits beim Herstellungsprozess nahezu frei von freiem Formaldehyd gehalten wird und gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften des Schaums in bezug auf die Weiterverarbeitung und Verwendung erhalten werden.

Die erfindungsgemässe Aufgabe wird nun dadurch gelöst, dass vor und/oder während des Aufschäumens des plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäums der vorhandene freie Formaldehyd während des Herstellungsprozesses abgebunden wird, indem formaldehydbindende Stoffe – mit Ausnahme von Sulfid – bei der Schaummittellösung – sowie stabilisierende Stoffe der Schaummittellösung und/oder der Harzlösung zugegeben werden.

Eine zweckmässige Weiterentwicklung des Verfahrens besteht darin, dass vor und/oder während des Aufschäumens dem wässrigen Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat Harnstoff zugesetzt wird, so dass im fertigen Schaumstoff ein Molverhältnis von Gesamtharnstoff zu Gesamtformaldehyd von 0,62 bis 0,95 zu 1 vorliegt, und dass dem wässrigen Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat 0 bis 1,64 Gew.-% Sulfid (SO₃), bezogen auf die Harztrockensubstanz, in Form eines wasserlöslichen Salzes der schwefligen Säure vor und/oder während des Aufschäumens zugegeben werden, sowie, dass der wässrigen Harz-Vorkondensatlösung und/oder der Schaummittellösung 0,001 bis 5 Gew.-% thixotropierende Substanzen (wie z.B. Schichtsilikat oder Aerosil) zur Stabilisierung des Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäums während der Aushärtung (Polykondensation) zugeschlagen werden.

Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Reinigungsmittel, welches nach dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellt wurde.

Die Erfindung sei anhand von nachstehenden Beispielen erläutert und der erfinderische Gedanke in einem schematischen Diagramm verdeutlicht:

Harzkomponente A:

bestehend aus einer wässrigen Lösung eines vorkondensierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzes mit einem Gesamtharnstoff zu einem Gesamtformaldehydgehalt von 0,65 zu 1 und einem Feststoffgehalt von 44 Gew.-%.

Härter-Tensid-Konzentratkomponente B:

bestehend aus einer wässrigen Lösung eines Gemisches von Phosphorsäure (30 Prozent) und eines Alkylnaphtalinsulfonates (10 Prozent).

Das Schaummittel besteht neben Phosphorsäure und Tensid (z.B. Alkylnaphtalinsulfonat oder Alkylbenzolsulfonat) auch zusätzlich aus schaumstoffstabilisierenden Substanzen. Hierbei können alle thixotropierenden Stoffe, wie z.B. Schichtsilikate, Aerosile, Xanthane, Calciumhydrosilikat, geeignete Tonerden usw., verwendet werden.

Vergleichsbeispiel 1 (herkömmliches Verfahren):

Ein m³ Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m³ wird hergestellt, indem man 56 Gewichtsteile der aus 3 Gewichtsteilen des Härter-Tensid-Konzentrates B und 53 Gewichtsteilen der aus Wasser bestehenden Härter-Tensid-Verdünnung mit etwa 1 m³ Luft in einer geeigneten Schäumapparatur aufschäumt und mit 111 Gewichtsteilen einer aus 91,5 Gewichtsteilen Harzkomponente A und 19,5 Gewichtsteilen Wasser hergestellten Harzverdünnung versetzt und in eine Form verschäumt. Aus dem so hergestellten und ausgehärteten Schaumblock werden Proben zur Formaldehyd- und Festigkeitsbestimmung entnommen.

Vergleichsbeispiel 2 (mit formaldehydbindenden Stoffen gemäss erfinderischer Lehre versehener Schaum)

Ein m³ Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m³ wird hergestellt, indem man 56 Gewichtsteile der aus 3 Gewichtsteilen des Härter-Tensid-Konzentrates B und 53 Gewichtsteilen der aus Wasser bestehenden Härter-Tensid-Verdünnung mit etwa 1 m³ Luft in einer geeigneten Schäumapparatur aufschäumt und mit einer in geeigneter Weise zusammengeführten Mischung, bestehend aus 91,5 Gewichtsteilen Harzkomponente A und einer Mischung aus 19,5 Gewichtsteilen Wasser mit 2,9 Gewichtsteilen Harnstoff umsetzt.

Aus diesem hergestellten und gehärteten Schaumblock werden Proben für die Festigkeitsbestimmung entnommen.

Vergleichsbeispiel 3 (mit formaldehydbindenden und schaumstabilisierenden Stoffen gemäss erfinderischer Lehre versehener Schaum)

Ein m³ Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m³ wird hergestellt, indem man 56 Gewichtsteile der aus 3 Gewichtsteilen des Härter-Tensid-Konzentrates B und 53 Gewichtsteilen der aus Wasser bestehenden Härter-Tensid-Verdünnung mit etwa 1 m³ Luft in einer geeigneten Schäumapparatur aufschäumt und mit einer in geeigneter Weise zusammengeführten Mischung, bestehend aus 91,5 Gewichtsteilen Harzkomponente A und einer Mischung aus 19,5 Gewichtsteilen Wasser mit 4,4 Gewichtsteilen Harnstoff und 0,027 Gewichtsteilen Sulfid (z.B. in Form von Natrium-Bisulfid) und 0,06 Gewichtsteilen Bentonit umgesetzt wird. Die Harzlösung wird dabei auf einen pH-Wert von 7 bis 8 eingestellt.

Aus diesem hergestellten und gehärteten Schaumblock werden Proben für die Formaldehyd-Bestimmung entnommen.

Vergleichsbeispiel 4 (mit formaldehydbindenden und schaumstoffstabilisierenden Stoffen gemäss erfinderischer Lehre versehener Schaum)

Ein m³ Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m³ wird hergestellt, indem man 56 Gewichtsteile der aus 3 Gewichtsteilen des Härter-Tensid-Konzentrates B, 0,16 Gewichtsteilen eines modifizierten Aerosils und 52,84 Gewichtsteilen der aus Wasser bestehenden Härter-Tensid-Verdünnung mit etwa 1 m³ Luft in einer geeigneten Schäumapparatur aufschäumt und mit einer in geeigneter Weise zusammengeführten Mischung, bestehend aus 91,5 Gewichtsteilen Harzkomponente A und einer Mischung aus 19,5 Gewichtsteilen Wasser mit 2,9 Gewichtsteilen Harnstoff umgesetzt wird.

Aus diesem hergestellten und gehärteten Schaumblock werden Proben für die Festigkeitsbestimmung entnommen.

Zur analytischen Bestimmung der Menge des freien Formaldehyds pro Harztrockenmasse wird mit warmer Luft aus dem zerkleinerten, ausgehärteten, feuchten Schaumharz in einer geeigneten Apparatur der Formaldehyd ausgetrieben und in einer nachgeschalteten, mit Wasser gefüllten Waschflaschenbatterie absorbiert.

Die Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts der Absorptionslösungen erfolgt photometrisch. Dazu werden zwei nachstehend aufgeführte Lösungen A und B zugesetzt und die Intensität des sich sodann bildenden rot-violetten Farbstoffs photometrisch gemessen. Dann erfolgt ein Vergleich mit Lösungen mit bekanntem Formaldehydgehalt.

Lösung A (p-Rosanilin-Hydrochlorid)

160 mg p-Rosanilin werden in 24 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und anschliessend mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Lösung B

27,2 g Quecksilber(II)chlorid und 11,6 g Natriumchlorid werden in destilliertem Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 50 ml mit 100 mg wasserfreiem Natriumsulfid unmittelbar vor dem Gebrauch versetzt.

Von der Absorptionslösung wird ein aliquoter Teil in einem Messkolben von 25 ml Volumen mit je 1 ml der Lösungen A und B versetzt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird gut durchmischt und 60 Minuten bei 20 °C aufbewahrt. Daran anschliessend wird die Extinktion des rot-violetten Farbstoffes in 2 cm Schichtstärke bei 564 nm gemessen. Der Formaldehydgehalt wird zur Berechnung mit Lösungen verglichen, die einen Gehalt von jeweils 10, 20, 30 und 40 µg Formaldehyd in 25 ml Lösung aufweisen.

Nachstehende Tabelle 1 gibt die Messergebnisse wieder, die in Figur 1 schematisch verdeutlicht sind:

Tabelle 1		
Beispiel 1	Schaum nach herkömmlichem Verfahren	8,8 mg Formaldehyd/g trockene Materialien
Beispiel 3	Schaum nach erfinderischer Lehre	1,8 mg Formaldehyd/g trockene Materialien

Die folgende Tabelle 2 gibt die stabilisierende Wirkung der stabilisierenden Stoffe nach Anspruch 4 wieder, wobei die Festigkeit in Anlehnung an DIN 53577 und DIN 53421 geprüft wird.

Tabelle 2		
Beispiel 1	Schaum nach herkömmlichen Verfahren	0,087 N/mm ²

Tabelle 2

Beispiel 1	Schaum nach herkömmlichen Verfahren	0,087 N/mm ²
Beispiel 2	Schaum nach erfinderischer Lehre	0,073 N/mm ²
Beispiel 4	Schaum nach erfinderischer Lehre	0,088 N/mm ²

