

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: C 07 C 179/10
C 09 K 3/00
D 06 L 3/02
A 01 N 37/02



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

620 676

②1 Gesuchsnummer:	10362/76	⑦3 Inhaber:	Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Düsseldorf-Holthausen (DE)
②2 Anmeldungsdatum:	13.08.1976		
③0 Priorität(en):	16.08.1975 DE 2536617 16.08.1975 DE 2536618 12.04.1976 DE 2616049	⑦2 Erfinder:	Dr. Walter Grosse Böwing, Düsseldorf (DE) Dr. Hinrich Mrozek, Düsseldorf 13 (DE) Dr. Hans-Joachim Schlüssler, Haan (DE) Bernd Tinnefeld, Velbert (DE) Dr. Peter Vögele, Sindelfingen (DE)
②4 Patent erteilt:	15.12.1980		
④5 Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1980	⑦4 Vertreter:	Kirker & Cie, Genève

⑤4 Lagerstabile Konzentrate von funktionellen Mitteln.

⑤7 Die Konzentrate dienen zum Herstellen und Ergänzen von funktionellen Mitteln auf Basis von aliphatischen Monopercarbonsäuren. Um den stechenden Geruch und die ätzende Wirkung zu vermeiden, enthalten die Konzentrate 0,5 bis 20 Gew% Persäure mit 2 bis 3 C-Atomen und/oder entsprechende aliphatische Monocarbonsäuren, sowie 25 bis 40 Gew% Wasserstoffperoxid. Der Rest ist Wasser.

PATENTANSPRÜCHE

1. Lagerstabile Konzentrate für die Herstellung und Ergänzung von funktionellen Mitteln auf Basis von aliphatischen Monopercarbonsäuren, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5 bis 20 Gew.-% Persäure mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder entsprechender aliphatischer Monocarbonsäure, 25 bis 40 Gew.-% H_2O_2 , Rest Wasser.

2. Lagerstabile Konzentrate gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 5 bis 10 Gew.-% Peressigsäure und/oder Essigsäure sowie einem molaren Überschuss an H_2O_2 im Verhältnis von mindestens 2 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 50 : 1.

3. Lagerstabile Konzentrate gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin 0,25 bis 10 Gew.-% Phosphonsäure, die zweiwertige Metall-Kationen zu binden vermag, oder deren saure wasserlösliche Salze enthalten.

4. Lagerstabile Konzentrate gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Phosphonsäure eine der nachstehend angeführten Verbindungen

Dimethylaminomethandiphosphonsäure

1-Amino-1-phenylmethandiphosphonsäure

Aminotrimethylenphosphonsäure

Aminoessigsäure-N-N-dimethylenphosphonsäure

1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure

oder saure wasserlösliche Salze oder Gemische davon enthalten.

5. Lagerstabile Konzentrate gemäss Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin 0,05 bis 5 Gew.-% anionenaktives Netzmittel in Form von Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat und/oder Alkylsulfonat enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind lagerstabile Konzentrate für die Herstellung und Ergänzung von funktionellen Mitteln auf Basis von Peressig- oder Perpropionsäure sowie H_2O_2 .

Es ist bekannt, dass die Lösungen von Peressig- und Perpropionsäure funktionelle Mittel darstellen, die für verschiedene Zwecke Anwendung finden können. Sie sind beispielsweise geeignet für die Oxidation von organischem Material allgemein sowie zum Behandeln von Haaren, Stroh und Textilien. Insbesondere aber können sie als mikrobizide und viruzide Mittel eingesetzt werden. Vorzugsweise findet Peressigsäure Anwendung.

Die reinen Persäuren sind jedoch nicht nur bezüglich ihrer Herstellung problematisch, sondern auch aufgrund ihrer Brand- und Explosionsgefahr schwer zu handhaben. Daher werden in der Praxis die Säuren nicht in reiner Form, sondern in Mischungen von beispielsweise 35 bis 45% Peressigsäure und 40 bis 55% Essigsäure eingesetzt. Der Wasseranteil liegt im allgemeinen unter 15%. Der Nachteil dieser Konzentrate liegt darin, dass sie infolge ihres stechenden Geruches und ihrer ätzenden Wirkung beim Verbraucher, der die Konzentrate zunächst verdünnen muss, nur unter strengen Sicherheitsvorkehrungen gehandhabt werden können. Stellt man hingegen Konzentrate aus beispielsweise 5 bis 25 Gew.-% Persäure allein und dem Rest Wasser her, so sind diese nicht lagerstabil.

Es wurde nun gefunden, dass man die obigen Nachteile vermeiden kann und lagerstabile Konzentrate für die Herstellung und Ergänzung von «funktionellen» Mitteln auf Basis von aliphatischen Monopercarbonsäuren erhält, wenn diese gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an 0,5 bis 20 Gew.-% Persäure mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder entsprechender aliphatischer Monocarbonsäure sowie 25 bis 40 Gew.-% H_2O_2 , Rest Wasser.

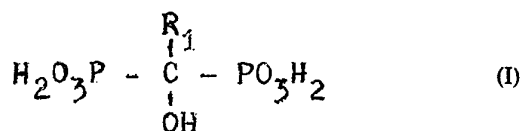
Vorzugsweise sind die lagerstabilen H_2O_2 enthaltenden Konzentrate, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 5 bis 10 Gew.-% Peressigsäure und/oder Essigsäure sowie einem molaren Überschuss an H_2O_2 zur Persäure, letztere berechnet als Monocarbonsäure, von mindestens 2 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 50 : 1.

Die Herstellung erfolgt in einfacher Weise durch Vermischen von H_2O_2 -Lösung, vorzugsweise mit einer Konzentration von etwa 33 Gew.-% mit Peressigsäure und gegebenenfalls Essigsäure. In vorteilhafter Weise kann man die Gemische auch herstellen, indem man lediglich die konzentrierte H_2O_2 -Lösung mit der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt. Da die Produkte meist nicht direkt dem Verbrauch zugeführt, sondern erst gelagert werden, stellt sich ein entsprechender Gehalt an Peressigsäure ein. Die Peressigsäurebildung kann gewünschtenfalls durch eine geringe Menge Mineralsäure (0,1 bis 1%) katalytisch beschleunigt werden. Im allgemeinen ist jedoch ein derartiger Zusatz aus den oben genannten Gründen nicht erforderlich.

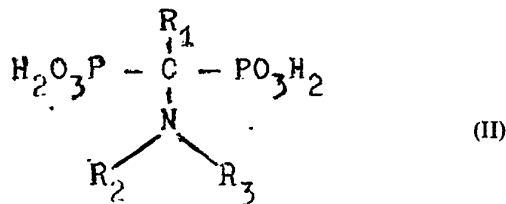
Derartige Konzentrate, die beispielsweise aus 30% H_2O_2 , 5% Essigsäure und 65% Wasser hergestellt sind, weisen keinen störenden Geruch mehr auf und sind leicht zu handhaben, d.h. sie können leicht auf die in der Lebensmitteltechnologie und im medizinischen Sektor üblichen Anwendungskonzentrationen von 0,1 bis 1% verdünnt werden, ohne dass erhebliche Vorsichtsmassnahmen erforderlich sind.

Es wurde weiterhin gefunden, dass man Konzentrate für die Herstellung von mikrobiziden Mitteln mit erhöhter Wirksamkeit auf Basis der oben genannten Komponenten erhält, wenn diese zusätzlich 0,25 bis 10 Gew.-% Phosphonsäuren oder deren saure Salze enthalten.

Unter Phosphonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche zu verstehen, die zweiwertige Metallkationen, insbesondere Calcium komplex zu binden vermögen. Es kommt somit eine grössere Anzahl von Phosphonsäuren in Betracht, die ausser den Phosphonsäuregruppen gegebenenfalls auch noch Carboxylgruppen enthalten können. Geeignete Phosphonsäuren sind somit Verbindungen der Formeln



wobei R_1 = Phenylrest, Cycloalkylrest oder Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,



R_2 und R_3 = Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen

bedeuten oder Verbindungen wie

Aminotrimethylenphosphonsäure,
Dimethylaminomethandiphosphonsäure,
Aminoessigsäure-N-N-dimethylenphosphonsäure,
Äthylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure,
3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure,
2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure
Phosphonobernsteinsäure
sowie
1-Phosphono-1-methylbernsteinsäure.

Insbesondere kommen in Betracht:

Dimethylaminomethandiphosphonsäure,
1-Amino-1-phenylmethandiphosphonsäure,
Aminotrimethylenphosphonsäure,
Aminoessigsäure-N-N-dimethylenphosphonsäure,
1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure.

Anstelle der angeführten Phosphonsäuren können auch deren saure wasserlösliche Salze wie insbesondere Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze verwendet werden. Gewünschtenfalls können auch Gemische der einzelnen Phosphonsäuren oder deren saure Salze Anwendung finden.

Bei der vielseitigen Anwendungsmöglichkeit der oben beschriebenen funktionellen Mittel, beispielsweise für die Oxidation von organischem Material allgemein oder zum Behandeln von Haaren, Stroh und Textilien sowie als mikrobizide und viruzide Mittel ist es in manchen Fällen vorteilhaft, diese gleichzeitig unter Zusatz eines Netzmittels zu verwenden, um die gewünschten Eigenschaften noch zu verbessern.

Es wurde gefunden, dass man lagerstabile Konzentrate der oben beschriebenen Art erhält, wenn man anionenaktive Netzmittel in Form von Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat und/oder Alkylsulfonat in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% weiterhin zusetzt.

Als Alkylbenzolsulfonate kommen solche in Betracht, die einen Alkylrest von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 9 bis 15 Kohlenstoffatomen enthalten. Anstelle der Alkylbenzolsulfonate kommen auch Alkylsulfate oder Alkylsulfonate mit einem Alkylrest der Kettenlänge 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Gewünschtenfalls können natürlich auch Gemische der genannten anionenaktiven Netzmittel angewandt werden.

Es hat sich gezeigt, dass die genannten Zusätze auch über lange Zeiträume in den Konzentraten stabil bleiben und somit auch der Gehalt an Peressigsäure in dem Konzentrat konstant bleibt. Verwendet man hingegen als Netzmittelzusatz Seifen oder die üblichen nichtionogenen Netzmittel, so wird eine hinreichende Stabilität nicht erreicht.

Die neuen lagerstabilen Konzentrate der beschriebenen funktionellen Mittel können für alle Zwecke Anwendung finden, bei denen eine benetzende und oxidierende Wirkung erzielt werden soll und die Nachteile der bekannten reinen Persäure ihre Verwendbarkeit erschweren oder ausschließen. Die Mittel haben ferner auch den Vorteil, dass sie zur Standarddesinfektion geeignet sind, um eine sekundäre Keimvermehrung auf Maschinen, die insbesondere in der Lebensmittelindustrie nach der Reinigung zu verhindern. Durch ihren Anteil an H_2O_2 tritt im übrigen eine Langzeitwirkung gegenüber den meisten Mikroorganismen auf.

Der pH-Wert der Gebrauchslösung ist noch schwach sauer, und die Essigsäurerückstände nach den Desinfektionen sind äusserst gering, so dass sich die Mittel auch für eine Desinfektion eignen, bei denen eine Spülung nicht mehr erforderlich ist.

Beispiel 1

Es wurde ein Konzentrat zur Herstellung mikrobizider Mittel hergestellt durch Vermischen von

5 Gew.-% Essigsäure
30 Gew.-% H_2O_2
65 Gew.-% Wasser.

Das Konzentrat wurde stehengelassen und in bestimmten Zeiträumen eine Probe entnommen zur Bestimmung des Gehaltes an H_2O_2 und Peressigsäure. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 wiedergegeben. Zum Vergleich wurde ein weiteres Konzentrat hergestellt, welches 8 Gew.-% Peressigsäure, 8,5 Gew.-% Essigsäure, 1 Gew.-% H_2O_2 sowie 82,5 Gew.-% Wasser enthielt. Dem Gemisch wurden nach bestimmten Zeiträumen Proben entnommen und der

Gehalt an Peressigsäure bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Es ist deutlich sichtbar, dass die Mittel nicht stabil sind.

TABELLE 1

Zeit	H_2O_2 %	Peressig %
1 Woche	28,5	3,3
1 Monat	28,3	3,5
3 Monate	28,3	3,5
6 Monate	28,2	3,5

TABELLE 2

Zeit	Gew.-% Persäure
1 h	7,6
10 h	6,1
2 Tage	3,0
14 Tage	1,2
1 Monat	0,6

Beispiel 2

Es wurden Konzentrate der unten angegebenen Zusammensetzung (Produkte A bis C) aus H_2O_2 , Essigsäure und Wasser hergestellt. Diese Konzentrate wurden eine Zeitlang stehengelassen und dann zu einer 0,05 bzw. 0,2 %igen Lösung verdünnt. Danach wurde unter Anwendung des Suspensionstestes nach den Richtlinien der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) ermittelt. Die Werte (Abtötungszeiten in Minuten) sind in der nachstehenden Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Versuche wurden wiederholt, nachdem das Konzentrat über längere Zeiträume gelagert worden war.

Produkte (Angaben in Gew.-%)

	A	B	C
H_2O_2	23,1	23,1	23,1
Essigsäure	20	10	5
H_2O	56,9	66,9	71,9

TABELLE 3

Produkt Konzentration Tage	Staph. aureus						E. coli					
	A		B		C		A		B		C	
	0,05%	0,2%	0,05%	0,2%	0,05%	0,2%	0,05%	0,2%	0,05%	0,2%	0,05%	0,2%
	Abtötungszeiten in Minuten						Abtötungszeiten in Minuten					
10	5	1	5	2,5	10	5	5	1	30	2,5	40	2,5
60	5	1	5	2,5	10	5	5	1	30	2,5	40	2,5
90	5	1	5	2,5	10	5	5	1	30	2,5	40	2,5

Beispiel 3

Unter Anwendung des Suspensionstestes nach den Richtlinien der DGHM wurden die Abtötungszeiten von Staphylococcus aureus mit Hilfe von Mischungen aus H₂O₂ und geringen Mengen an Essigsäure bzw. Propionsäure bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 4 wiedergegeben.

TABELLE 4

ppm H ₂ O ₂	1165	1165	1165
ppm Essigsäure		50	
ppm Propionsäure			50
Abtötungszeit (Min.)	20	5	5

Beispiel 4

Es wurden Konzentrate hergestellt aus 33 Gew.-% H₂O₂, 5 Gew.-% Essigsäure, 0,5 Gew.-% Phosphonsäure, Rest Wasser.

Den einzelnen Konzentraten wurden die folgenden Phosphonsäuren hinzugefügt.

- A) Dimethylaminomethandiphosphonsäure
- B) 1-Amino-1-phenylmethandiphosphonsäure
- C) Aminotrimethylenphosphonsäure
- D) Aminoessigsäure-N-N-dimethylenphosphonsäure
- E) 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure
- F) 1-Amino-1-cyclohexyl-1,1-diphosphonsäure
- G) 1-N-Methylaminoäthan-1,1-diphosphonsäure
- H) Äthylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure.

Um einen Vergleichswert zu erhalten, wurde einem weiteren Konzentrat keine Phosphonsäure hinzugefügt.

Die Konzentrate wurden eine Zeitlang stehengelassen und dann auf eine Konzentration von 0,1 % verdünnt. Es wurde mikrobizide Wirksamkeit im Suspensionstest nach den Richtlinien der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) durchgeführt. Als Prüfstämme wurden Staphylococcus aureus und Escheria coli verwendet.

Die gefundenen Abtötungszeiten in Minuten sind in der nachstehenden Tabelle 5 wiedergegeben.

TABELLE 5

	Zusatz	Abtötungszeiten in Minuten	
		Staph. aureus	E. coli
20	ohne	10	60
	A	1	10
25	B	1	10
	C	1	20
	D	1	20
30	E	1	20
	F	5	40
	G	5	40
35	H	5	40

Beispiel 5

Es wurden lagerstabile Konzentrate hergestellt aus 33 % H₂O₂, 5 % Essigsäure, 3 % Phosphorsäure bzw. 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure bzw. 2-Phosphonobutan-1,2,4-dicarbonsäure. Die Konzentrate wurden 8 Tage stehengelassen und danach auf eine Einsatzkonzentration von 0,05 % verdünnt.

Die mikrobizide Wirksamkeit wurde anhand der Keimreduktion «D» ermittelt. Dabei wurde folgende Prüfmethode angewandt:

0,1 ml einer Keimsuspension (Keimzahl 10⁸/ml) werden zu 10 ml Desinfektionslösung gegeben (bzw. als Kontrollwert zu 10 ml Wasser), die Mischung 5 Minuten gerührt, 0,1 ml entnommen und in 10 ml Enthemmungslösung (0,5 % wässrige Thiosulfatlösung) gegeben. Hiervon wurde nach 15 Minuten nach dem Kochschen Plattenverfahren die Keimzahl bestimmt.

Die Auswertung erfolgt nach der Formel

$$D = \log \frac{\text{Keimzahl Kontrolle}}{\text{Keimzahl Desinfektionslösung}}$$

D gibt also die Keimreduktion quantitativ in logarithmischer Form an, z.B. D = 1 bedeutet, dass die Keimzahl um eine Zehnerpotenz reduziert wurde.

Der Vergleichswert mit einem Zusatz an Phosphorsäure zeigt, dass der Einfluss der Acidität der zugesetzten Phosphonsäuren nicht entscheidend ist (siehe Tabelle 6).

TABELLE 6

E-coli	D - Werte	Pseudomonas aeruginosa	% Zusatz	
0,5	2,0	1	} Phosphorsäure	
0,4	2,3	3		
0,5	2,5	5		
3,0	über 4,8	1	} 1-Hydroxyäthan- -1,1-diphosphon- säure	
2,2	über 4,8	3		
über 5,3	über 4,8	5		
0,9	3,5	1	} 2-Phosphono- butan-1,2,4-tri- carbonsäure	
1,0	über 4,8	3		
über 4,9	über 4,8	5		

Anmerkung: Die Angabe «über» vor dem D-Wert besagt, dass alle Keime abgetötet sind.

Beispiel 6

Es wurde ein Konzentrat hergestellt durch Vermischen von

5 Gew.-%	Essigsäure
27,6 Gew.-%	H ₂ O ₂
1 Gew.-%	Alkyl-(C ₁₂ -C ₁₈ -sulfonat) sowie
66,4 Gew.-%	Wasser.

Das Konzentrat wurde stehengelassen und in bestimmten Zeiträumen eine Probe entnommen zur Bestimmung des Gehaltes an H₂O₂ und Peressigsäure. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 wiedergegeben.

TABELLE 7

Stabilität der Mischungen bei Zusatz eines Alkylsulfonats

20°C	Zeit	% H ₂ O ₂	% Peressigsäure	
	Anfangswert	26,2	2,3	40
	1 Monat	26,1	2,3	
	3 Monate	25,1	2,3	
	6 Monate	25,0	2,3	45

Praktisch die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn die Konzentrate anstelle von 1% Alkylsulfonat, 1% Alkylsulfat enthalten.

Beispiel 7

Es wurde ein Konzentrat zur Herstellung mikrobizider Mittel hergestellt durch Vermischen von

5 Gew.-%	Essigsäure
27,6 Gew.-%	H ₂ O ₂
1,5 Gew.-%	Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure
1,5 Gew.-%	Alkyl-(C ₁₂)-benzolsulfonat sowie
64,4 Gew.-%	Wasser.

Das Konzentrat wurde in zwei Hälften aufgeteilt und bei 10 Temperaturen von 20 bzw. 40°C stehengelassen und in bestimmten Zeiträumen Proben zur Bestimmung des Gehaltes an H₂O₂ Peressigsäure entnommen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 wiedergegeben. Es ist deutlich erkennbar, dass die Konzentrate auch bei Anwesenheit der an- 15 gegebenen Netzmittel über längere Zeiträume stabil sind.

TABELLE 8

Gehalt von Wasserstoffperoxid und Peressigsäure bei 20 u. 40°C in Abhängigkeit von der Zeit

Temperatur	Zeit	% H ₂ O ₂	% Peressigsäure	
25	20°C	Anfangswert	28,3	2,3
		8 Tage	28,1	2,3
		1 Monat	27,5	2,3
		3 Monate	27,3	2,3
		6 Monate	26,5	2,3
30	40°C	Anfangswert	28,2	2,2
		8 Tage	27,8	2,2
		1 Monat	26,8	2,2
		3 Monate	26,7	2,2
35				