

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 752 467 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.01.1997 Patentblatt 1997/02

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/37**, C11D 3/39

(21) Anmeldenummer: **95110262.3**

(22) Anmeldetag: **01.07.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB LI NL

• **Gutknecht, Jürgen, Dr.**
D-55232 Alzey (DE)

(71) Anmelder: **BACTRIA GmbH & Co. KG,**
Industriehygiene-Service
D-67292 Kirchheimbolanden (DE)

(74) Vertreter: **Schmid, Rudolf, Dipl.-Ing.,**
Patentanwalt
Seckenheimer Strasse 36a
68165 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:
• **Thöne, Bernd**
D-67308 Albisheim (DE)

(54) **Lagerstabile Zusammensetzung auf Basis von Persäuren**

(57) Lagerstabile, wässrige, antimikrobielle Wirkung entwickelnde Zusammensetzung, enthaltend eine Monocarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine gesättigte, aliphatische Persäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, H₂O₂, einen Stabilisator für die Peroxyverbindungen, anionische und nicht-ionische Tenside und ein oxidationsstabiles Zusatzmittel zur Erzielung eines hohen Schaumvermögens in Gegenwart von Wasserhärte, wobei das Zusatzmittel ein Polyalkylenglykol oder sein Ether ist.

EP 0 752 467 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine lagerstabile, wäßrige, antimikrobielle Wirkung entwickelnde Zusammensetzung auf der Basis einer Persäure, welche, unabhängig von der Härte des Verdünnungswassers, ein hohes Schaumvermögen aufweist.

Die antimikrobielle Wirksamkeit flüssiger Percarbonsäure - Zusammensetzungen ist seit langem bekannt. Sie können bekannterweise neben Persäuren anionische und nichtionische Tenside, H_2O_2 , Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen, enthalten.

Obwohl die bekannten Mittel den Normen für antimikrobielle Aktivität genügen oder sie übertreffen, leiden viele der bekannten Mittel an dem Mangel, daß sie Schaum mit schwankender Beständigkeit erzeugen, je nach Art des eingesetzten Verdünnungswassers.

So wurde beispielsweise festgestellt, daß Zusammensetzungen gemäß DE-OS 26 16 049, bei ihrer Anwendung im Wasser bestimmter Härte ein stark vermindertes Schaumvermögen zeigen als ein gleichartiges System, enthaltend jedoch entmineralisiertes Wasser als Verdünnungswasser.

Wasser, die hohe Härte aufweisen, kann man bekannterweise mit Substanzen aufbereiten, die in unterstöchiometrischen Mengen die Ausfällung der Härtebildner erheblich verzögern, wie beispielsweise Polyphosphate; die verwendeten Polyphosphate sind jedoch in Gegenwart von Persäuren nicht lagerstabil.

In diesem Sinne liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine lagerstabile Zusammensetzung der genannten Gattung bereitzustellen, welche das Vermögen zur Erzeugung eines von der Wasserhärte nicht beeinflussbaren Schaumes aufweist.

Diese Aufgabe wird mit den erfindungsgemäßen Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Die Unteransprüche zeigen besondere Ausführungsformen der Erfindung.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die wasserhärteabhängige Schaumbildung einer an sich bekannte Komponenten enthaltenden Zusammensetzung durch Zugabe eines Polyalkylenglykols oder seines Ethers vermieden werden kann.

Das Polyalkylenglykol oder sein Ether wird insbesondere aus der Gruppe geradkettiger Polyalkylenglykole, wie Polyalkylenglykolether oder eines ihrer Mono- oder Diniedrigalkyl- oder phenylethers, gewählt.

Zweckmäßigerweise besitzen solche Polyalkylenglykole und Polyalkylenglykolether ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 1500 g/mol.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist einen Mindestgehalt von 0,5 Gew.-% an einem Polyalkylenglykol oder seinem Ether auf und einen maximalen Gehalt, der dem Löslichkeitswert dieses Mittels in der eingesetzten Zusammensetzung entspricht.

Das Schaumvermögen bei verschiedenen Wasserhärten wird unter den Bedingungen der DIN 53902, Teil 1 geprüft.

Unter diesen Bedingungen beträgt der mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erzeugte Schaum, gegenüber der Vergleichslösung, eine Zunahme zwischen 100 % und 140 %. Die Messungen werden im allgemeinen bei Flüssigkeitstemperaturen von (25 ± 2) °C vorgenommen. Der Schaum wird durch 30 Sekunden langes Schlagen der Lösungen in einem Standzylinder mit einer an einem Stiel befestigten, gelochten Platte erzeugt und das Verhalten von Lösungen in destilliertem bzw. hartem Wasser bei den o.g. Temperaturen geprüft. Als Bezugslösung wird eine Lösung von Natriumdodecylsulfat in destilliertem Wasser verwendet. Das Schaumvolumen der Probenlösungen wird 30 Sekunden nach Beendigung des Schlagens gemessen.

Die vorliegende Zusammensetzung enthält zweckmäßigerweise Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen sowie anionische und nicht-ionische Tenside. Als Stabilisatoren der genannten Art werden bevorzugt Stickstoff-haltige Carbonsäuren und ihre Derivate sowie organische Phosphonate eingesetzt. Besonders geeignet zeigten sich Carbonsäuren mit einem Stickstoff-haltigen Heterozyklus, wie die Dipicolinsäure. Geeignete Phosphonsäuren sind beispielsweise 1 Hydroxyethan 1,1-diphosphonsäure.

Als waschaktive Substanzen können anionaktive Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate und Laurylsulfate sowie nicht-ionische Tenside des Typs $i-C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_xH$, verwendet werden.

Die vorliegende Zusammensetzung stellt grundsätzlich eine aus niederen aliphatischen Monocarbonsäuren bestehende Lösung dar, welche neben der Persäure im wesentlichen H_2O_2 , Essigsäure und Wasser enthält, wobei die Gehalte an diesen Komponenten den erforderlichen Gleichgewichtsverhältnissen entsprechen.

Bevorzugt sind die vorliegenden lagerstabilen Zusammensetzungen gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,15 - 15 Gew.-% an Persäure, bei einem Gehalt an aktivem Sauerstoff von 2,5 - 35 Gew.-%.

Der Gehalt an Stabilisierungsmitteln für die Peroxyverbindungen wird dem entsprechenden Gehalt der Peroxyverbindungen angepaßt, so daß eine maximale Lagerbeständigkeit resultiert.

Die erfindungsgemäß gebildete Zusammensetzung ist ausreichend beständig, um eine gute mikrobizide und viruzide Wirkung zu entfalten. Ferner hat sie durch den Anteil an Polyalkylenglykol oder seinem Ether den Vorteil, ohne

Rücksicht auf die Wasserhärte, einen beständigen Schaum zu erzeugen. Diese Tatsache führt, bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Zusatzmittels in einem Tensidgemisch zu einer beträchtlichen Verbesserung der Haftwirkung

des zu erzeugenden Schaumes, so daß sich die Gesamtzusammensetzung besonders eignet zur bakteriziden und viruziden Behandlung horizontaler und vertikaler Arbeitsflächen, beispielsweise in der Nahrungsmittelindustrie.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung.

Es wurde ein Konzentrat hergestellt, welchem eine 4%-ige Lösung des jeweiligen Zusatzes zugefügt wurde.

Als Bezugslösung für die Messreihe wurde eine Lösung von Na-dodecylsulfat in destilliertem Wasser nach DIN 53902, Teil 1, verwendet.

Zur Bestimmung des Schaumvolumens kam eine 2%-ige Lösung des Konzentrats der nachstehenden Zusammensetzung zur Anwendung:

Komponenten	Gew. - %
Essigsäure	11.0
C ₁₀ C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	3.0
C ₁₃ -Oxoalkoholethoxylat mit 12 EO (i- C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ CH ₂ O) _x H mit x=12	3.0
Polypropylenglycol, mittlere molare Masse ca. 900 g/mol	4.0
1-Hydroxyethan (1,1 diphosphonsäure) (HEDP) als Stabilisator für Peroxyverbindungen	1.0
Wasserstoffperoxid	6.0
VE-Wasser	70.8
Peressigsäure	1.2

Zur Durchführung der Messungen wurden in einem Meßzylinder 200ml der Bezugslösung und in die übrigen Meßzylinder je 200ml der Probenlösung mit einem nicht erfindungsgemäßen Zusatz bzw. mit einem erfindungsgemäßen Zusatz, ein Polyalkylenglykol mit einer mittleren molaren Masse von 600 bzw. 900 g/mol vorsichtig unter Vermeidung von Schaumentwicklung eingefüllt.

Bezugslösung und Probenlösungen wurden vor dem Einfüllen auf die am Thermostaten eingestellte Versuchstemperatur gebracht. Sodann wurden durch manuelles Betätigen mit den Schaumstempeln 30 gleichmäßige Schläge innerhalb von 30 Sekunden ausgeführt.

30 Sekunden nach Beendigung des Schlagens wurden die Schaumvolumen in ml an der Teilung der Meßzylinder abgelesen, wobei die Mengen der in Schaum überführten Flüssigkeit unberücksichtigt blieben.

Bei diesem von Hand erfolgten Schlagen wurde darauf geachtet, daß die Hubhöhe der Schaumstempel möglichst konstant gehalten und dabei unter Einhaltung des Schlagintervalls vom Maschinenschlagverfahren, d. h. möglichst gleichmäßig geschlagen wurde.

Aus den gefundenen Werten wurden das Schaumvolumen V_s in %, bezogen auf das Schaumvolumen der Vergleichslösung, nach folgender Gleichung errechnet:

$$V_s = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100$$

Hierin bedeuten:

V₁ Schaumvolumen der Vergleichslösung gemäß DIN 53902, T 1, in ml
V₂ Schaumvolumen der Probenlösung in ml, wobei Lösungen mit Zusätzen des Standes der Technik bzw. mit erfindungsgemäßen Zusätzen im Verhältnis zur Standard-Vergleichslösung gestellt wurden.

Die erhaltenen Werte wurden in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

		V _s in %		
0 °dH	20 °dH	Zusätze		
		ohne Zusätze	nicht erfindungsgemäße Zusätze	erfindungsgemäße Zusätze
133	93	x		
134	129	-	-	Pluriol® 900
125	129	-	-	Pluriol® 600
118	114	-	Na,hexametaphosphat	
124	93		HEDP	-
128	93		EDTA	-

Daraus ist erkennbar, daß der Schaumstandard von 133 annähernd nur wieder bei Zusammensetzungen enthaltend Polyalkylenglykol erreicht wird.

Die Komplexierung der Wasserhärte mittels Hexametaphosphat zeigt einen ähnlich guten Effekt. Hexametaphosphat ist in Peressigsäure aber nicht lagerstabil, sowie auch viele andere, hier nicht beschriebene Zusatzmittel die Lagerstabilität der resultierenden Gesamtzusammensetzung empfindlich reduzieren.

Zusammensetzungen enthaltend das erfindungsgemäße Zusatzmittel, wurden in verschiedenen Zeitabständen auf ihre Lagerstabilität geprüft. Es ergaben sich folgende Werte:

Lagertemperatur T = 20°C

Zeit	Gehalt H ₂ O ₂ in %	Gehalt Peressigsäure in %
Startwert	6.0	1.2
1 Monat	6.0	1.2
2 Monat	6.0	1.2
3 Monate	5.9	1.1

Patentansprüche

1. Lagerstabile, wässrige, antimikrobielle Wirkung entwickelnde Zusammensetzung, enthaltend eine Monocarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine gesättigte, aliphatische Persäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, H₂O₂, einen Stabilisator für die Peroxyverbindungen, anionische und nicht-ionische Tenside und ein oxidationsstabiles Zusatzmittel zur Erzielung eines hohen Schaumvermögens in Gegenwart von Wasserhärte, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusatzmittel ein Polyalkylenglykol oder sein Ether ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol oder sein Ether ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 1500 g/mol aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol oder sein Ether ein geradkettiges Polyalkylenglykol der Äthylen-, Propylen-, Butylen- oder Hexylen-Reihe oder eine ihrer Mono- oder Diniedrigalkyl- oder phenylether ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
daß diese einen Mindestgehalt an Polyalkylenglykol oder seinem Ether von 0,5 Gew.-% aufweist und, daß der Höchstgehalt dieser Komponente seinem Löslichkeitswert entspricht.

- 5 **5.** Zusammensetzung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator für die Peroxyverbindungen eine Verbindung aus der Reihe organischer Phosphonate oder Dypicolinsäure ist.
- 10 **6.** Zusammensetzung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die anionischen Tenside höhere Alkyl-monokernige aromatische Sulfonate und die nicht-ionischen Tenside Kondensationsprodukte von höheren Fettalkoholen mit Äthylenoxyden sind.
- 15 **7.** Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß diese 0,15 - 15 Gew.-% Persäure enthält.
- 20 **8.** Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß diese 2,5 bis 35 Gew.-% an aktivem Sauerstoff aufweist.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 0262

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 412 599 (AKZO N. V.) * das ganze Dokument *	1,6,7	C11D3/37 C11D3/39
Y	FR-A-2 321 301 (HENKEL & CIE GMBH) * Ansprüche *	1,6,7	
D	& DE-A-26 16 049		
Y	GB-A-2 235 207 (UNILEVER PLC) * Seite 3, Zeile 16 - Zeile 34 *	1,6	
Y	WO-A-88 08667 (MINNTECH CORPORATION) * das ganze Dokument *	1,6	
Y	DATABASE WPI Week 8151, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-93944D & JP-A-56 143 300 (KAO SOAP KK) 7. November 1981 * Zusammenfassung *	1,6	
A	DATABASE WPI Week 3293, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-257084 & SU-A-1 755 802 (UNIV TARTUS) 23. August 1992 * Zusammenfassung *	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C11D
A	EP-A-0 120 659 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) * Ansprüche *	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 21. November 1995	Prüfer Pelli Wablat, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)