

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 601/85

(51) Int.Cl.⁵ : C11D 11/00

(22) Anmeldetag: 28. 2.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1990

(45) Ausgabetag: 10.12.1990

(30) Priorität:

2. 3.1984 DE 3434817 zuerkannt.

(56) Entgegenhaltungen:

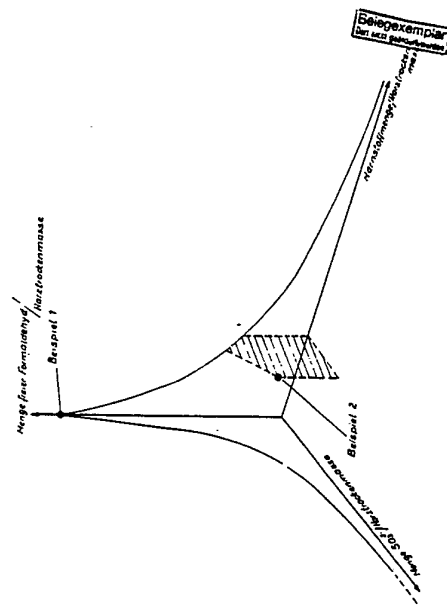
DE-OS3304887 (1984 08 16)

(73) Patentinhaber:

VORMERK & CO. INTERHOLDING GMBH
D-5600 WUPPERTAL (DE).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES REINIGUNGSMITTELS

(57) Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen. Das Reinigungsmittel besteht im wesentlichen aus einem pulverförmigen, porösen Trägermaterial aus einem aufgeschäumten plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum, das mit Reinigungsmitteln angereichert ist. Das fertig konfektionierte Produkt weist in bezug auf das Trägermaterial ein Raumgewicht von 20 - 60 kg/m³ sowie ein Schüttgewicht von 50 - 150 g/l auf, wobei sich die Korngröße des Trägermaterials von 0,01 - 12 mm beläuft. Das dem Trägermaterial innehaftende tensidhaltige Wasser mit einem Anteil von maximal 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials, ist vollständig homogen im Trägermaterial gespeichert. Das Reinigungsmittel ergibt sich aus der Mischung des Trägermaterials mit einer stark konzentrierten wässrigen Reinigungslösung. Vor und/oder während des Aufschäumens des plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum wird der vorhandene freie Formaldehyd während des Herstellungsprozesses abgebunden, indem formaldehydbindende Stoffe - mit Ausnahme von Sulfit in der Schaummittellösung - sowie stabilisierende Stoffe der Schaummittellösung und/oder der Harzlösung zugegeben werden. Der als Trägermaterial verwendete Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum wird dadurch bereits beim Herstellungsprozeß nahezu frei von freiem Formaldehyd gehalten, wobei gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften des Schäum in bezug auf die Weiterverarbeitung und Verwendung erhalten werden.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen, insbesondere für textile Bodenbeläge, welches im wesentlichen aus einem pulverförmigen, porösen Trägermaterial aus einem aufgeschäumten plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum besteht, das mit Reinigungsmittel angereichert ist, wobei das fertig konfektionierte Produkt in bezug auf das Trägermaterial ein Raumgewicht von

5 20 - 60 kg/m³, sowie ein Schüttgewicht von 50 - 150 g/l aufweist und die Korngröße des Trägermaterials sich von 0,01 - 12 mm beläuft und das dem Trägermaterial innehaftende tensidhaltige Wasser mit einem Anteil von maximal 80 Gew-%, bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials, vollständig homogen im Trägermaterial gespeichert ist, und sich das Reinigungsmittel aus der Mischung des Trägermaterials mit einer stark

10 konzentrierten wässrigen Reinigungslösung ergibt.
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-Harzschaum entweichende, herstellungsbedingte Formaldehyd beim

15 Reinigungsvorgang in die Raumluft gelangt. Um dies zu vermeiden, sind Verfahren bekannt, bei denen der freie Formaldehyd aus dem Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum durch nachträgliche Zugabe von formaldehydbindenden Agenzien reduziert wird.
So ist z. B. aus der DE-OS 29 17 064 ein Verfahren zur Verminderung 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

20 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

25 Verfahrensschritt. Darüber hinaus zeigt es sich als 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 Sulfit reduziert wird.

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

35 Aus den beschriebenen Nachteilen der vorgenannten Lösung liegt der Erfindung nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen zu schaffen, wobei der als Trägermaterial verwendete Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum 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.

40 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird nun dadurch gelöst, daß vor und/oder während des Aufschäumens des plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaums der vorhandene freie Formaldehyd während des Herstellungsprozesses abgebunden wird, indem formaldehydbindende Stoffe - mit Ausnahme von Sulfit in der Schaummittellösung - sowie stabilisierende Stoffe der Schaummittellösung und/oder der Harzlösung zugegeben werden.

45 Ein weiterer erfinderischer Gedanke ist dadurch begründet, 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-% Sulfit (SO₃²⁻), (bezogen auf die Harztrockensubstanz) in Form eines wasserlöslichen Salzes der schwefeligen Säure vor und/oder während des

50 Aufschäumens zugegeben werden, sowie, daß der wässrigen Harz-Vorkondensatlösung und/oder der Schaummittellösung 0,001 - 5 Gew-% thixotropierende Substanzen (wie z. B. Schichtsilikat oder Aerosil) zur Stabilisierung des Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaums während der Aushärtung (Polykondensation) zugeschlagen werden.
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 Molverhältnis von Gesamtharnstoff zu Gesamtformaldehyd von 0,65 zu 1 und einem Feststoffgehalt von

60 44 Gew-%.

Härter-Tensid-Konzentratkomponente B:

bestehend aus einer wässrigen Lösung eines Gemisches von Phosphorsäure (30 %) und eines Alkyl-naphthalinsulfonates (10 %).

- 5 Das Schaummittel besteht neben Phosphorsäure und Tensid (z. B. Alkyl-naphthalinsulfonat 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):

- 10 Ein m^3 Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m^3 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 zirka 1 m^3 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
15 hergestellten und ausgehärteten Schaumblock werden Proben zur Formaldehyd- und Festigkeitsbestimmung entnommen.

Beispiel 2 (mit formaldehydbindenden Stoffen gemäß erfinderischer Lehre versehener Schaum):

- 20 Ein m^3 Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m^3 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 zirka 1 m^3 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.
25 Aus diesem hergestellten und gehärteten Schaumblock werden Proben für die Festigkeitsbestimmung entnommen.

Beispiel 3 (mit formaldehydbindenden und schaumstabilisierenden Stoffen gemäß erfinderischer Lehre versehener Schaum):

- 30 Ein m^3 Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m^3 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 zirka 1 m^3 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
35 0,027 Gewichtsteilen Sulfit (z. B. in Form von Natrium-Bisulfit) und 0,06 Gewichtsteilen Bentonit umgesetzt wird. Die Harzlösung wird dabei auf einen pH-Wert von 7 - 8 eingestellt.
Aus diesem hergestellten und gehärteten Schaumblock werden Proben für die Formaldehyd-Bestimmung entnommen.

- 40 Beispiel 4 (mit formaldehydbindenden und schaumstoffstabilisierenden Stoffen gemäß erfinderischer Lehre versehener Schaum):

- Ein m^3 Harnstoff-Formaldehyd-Harzschäum mit einem Raumgewicht von 40 kg/m^3 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 wässrigen Härter-Tensid-Verdünnung mit zirka 1 m^3 Luft
45 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.
50 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 bekannten Formaldehydgehalt.
55

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 Natriumsulfit unmittelbar vor dem Gebrauch versetzt.

Von der Absorptionslösung wird ein aliquoter Teil in einem Meßkolben von 25 ml Volumen mit je 1 ml der Lösung A und B versetzt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird gut durchmischt und 60 min 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 der Figur schematisch verdeutlicht sind, wobei im Diagramm auf der Achse (1) die Menge freien Formaldehyds bezogen auf die Harztrockenmasse, auf der Achse (2) die SO_3^{2-} Zugabe bezogen auf die Harztrockenmasse und auf der Achse (3) die Harnstoffzugabe bezogen auf die Harztrockenmasse aufgetragen ist. (4) bedeutet das Meßergebnis für Vergleichsbeispiel 1 und (5) das Meßergebnis für Beispiel 3.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiel 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

Vergleichsbeispiel 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

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für textile Flächen, insbesondere textile Bodenbeläge, welches im wesentlichen aus einem pulverförmigen, porösen Trägermaterial aus einem aufgeschäumten plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzschaum besteht, das mit Reinigungsmitteln angereichert ist, wobei das fertige 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 und die Korngröße des Trägermaterials sich von 0,01 bis 12 mm beläuft und 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 sich das Reinigungsmittel 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-Harzschaums der vorhandene freie Formaldehyd während des

Herstellungsprozesses abgebunden wird, indem formaldehydbindende Stoffe - mit Ausnahme von Sulfit in der Schaummittellösung - sowie stabilisierende Stoffe der Schaummittellösung und/oder der Harzlösung zugegeben werden.

- 5 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.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem wässrigen Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat 0 bis 1,64 Gew-% Sulfit (SO_3^{--}) (bezogen auf die Harztrockensubstanz) in Form eines wasserlöslichen Salzes der schwefeligen Säure vor und/oder während des Aufschäumens zugegeben werden.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, 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-Harzschäumens während der Aushärtung (Polykondensation) zugeschlagen werden.

20

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

