

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164533 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1960/84

(51) Int.Cl.5

A 01 N 59/12
A 61 K 33/18

(22) Indleveringsdag: 17 apr 1984

(41) Alm. tilgængelig: 21 okt 1984

(44) Fremlagt: 13 jul 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 apr 1983 NL 8301389

(71) Ansøger: *STAMICARBON B. V.; Mijweg 1; 6167 AC Geleen, NL

(72) Opfinder: Nicolaas Adrianus Ignatius van *Paassen; NL

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Giersing & Stelling A/S

(54) Flydende iodophorer og en fremgangsmåde til fremstilling deraf

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 2931777, 2989434

(57) Sammendrag:

1960-84

Der tilvejebringes flydende iodophorer, der som overfladeaktivt middel indeholder et produkt af formelen $RO-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_n-CH_2COOH$, hvor RO er residuet af en alkohol på mindst 8 kulstofatomer eller af en alkylfenol på mindst 10 kulstofatomer, som i det væsentlige er fri for olefin umætning, m er et antal, som har en middelværdi på 0 - 10, n er et antal, som har en middelværdi på 2 - 20, og R er hydrogen eller en monovalent kation. Fortrinsvis indeholder iodophorerne mindst 20% jod. De nye iodophorer fremstilles ved opløsning ved rumtemperatur af den ønskede mængde jod i det overfladeaktive middel.

DK 164533 B

- 1 -

Opfindelsen angår flydende iodophorer indeholdende et alkoxyleret overfladeaktivt middel. Ved iodophorer skal der forstås produkter, i hvilke overfladeaktive stoffer virker som bærere og opløsende midler for jod, se Merck Index, 9. udgave, 1975, side 665.

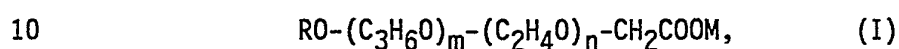
5 Hidtil har ikke-ioniske overfladeaktive stoffer været betragtet som de mest passende overfladeaktive stoffer til dette formål. Således nævnes der i en artikel, som starter på side 61 i "Soap & Chemical Specialities", 43, nr. 8 (1967), kun ikke-ioniske rensedmidler ved navn, og ligeledes i bogen "Desinfection, Sterilization and Preservation" af
10 C.A. Lawrence og S.S. Block (1971) på siderne 334 og 335. I artiklen af N. Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte" (1976) på side 708 nævnes et klart fortrin for ikke-ioniske overfladeaktive stoffer frem for ioniske. Denne fortrinsstilling er især baseret på det faktum, at ikke-ioniske midler er stabile over et bredt pH-interval. Ifølge den
15 sidstnævnte litteraturhenviisning kan op til 30% jod bringes i opløsning. Eksempler på sådanne ikke-ioniske overfladeaktive stoffer indeholdende iodophorer kan findes i US-patentskrifterne nr. 2,931,777 og 2,989,434. I US-patentskrift nr. 2,931,777 anvendes vand-opløselige ikke-ioniske overfladeaktive stoffer - almindeligvis viskose, olieagtige væsker - som ved jodindhold i nærheden af 20% ville blive pastaer, som ikke kan hældes over. Det kan endvidere ses i spalte 2, linierne 15 - 19 i det andet patentskrift, at produkterne er ustabile i konsumentformuleringer ved jod-indhold over 10% under fortynding med vand og syre, idet de skilles i to faser. I US-patentskrift nr. 2,989,434 er det
25 anvendte overfladeaktive stof en blanding af vand-opløselige og vand-uopløselige ikke-ioniske stoffer, ved fremstilling af iodophorerne er et opvarmningsstrin nødvendigt, selv ved relativt lavt jod-indhold.

Opfinderen har påvist, at forbindelser i klassen med alkoxylerede carboxylsyre altid kan opløse store indtil meget store mængder af jod,
30 og at - og dette er en vigtig fordel - dette altid er muligt ved stuetemperatur. De hydrofobiske rester af disse alkoxylerede carboxylsyre skal selvfølgelig tilfredsstille to yderligere betingelser. For det første er genstanden for opfindelsen fremstillingen af flydende iodophorer, og følgelig skal de pågældende alkoxylerede carboxylsyre ikke
35 være faste stoffer, hvilket fører til, at forbindelser med fx. stearyl-

- 2 -

rester i almindelighed ikke vil komme i betragtning i praksis. For det andet skal den overfladeaktive forbindelse ikke indeholde nogen væsentlig grad af olefin umætning, fordi joden ellers ville reagere hermed. Forbindelser med fx. en oleyl rest bør følgelig kun være til stede i små mængder og bør fortrinsvis være helt fjernet.

Opfindelsen angår flydende iodophorer indeholdende et alkoxyleret overfladeaktivt middel, kendetegnet ved, at det overfladeaktive middel er et produkt med formlen I:



hvor RO er resten af en alkohol på mindst 8 kulstofatomer eller af en alkylphenol på mindst 10 kulstofatomer, som i det væsentlige er fri for olefinisk umætning, m er et tal, som har en middelværdi på 0 - 10, n er et tal, som har en middelværdi på 2 - 20, og M er hydrogen eller en monovalent kation, hvor carboxylgruppen er i hvert fald delvis neutraliseret.

Alkoxylerede carboxylsyrer er svage syrer og er følgelig i deres frie syreform nært beslægtet med ikke-ioniske overfladeaktive stoffer, som for det meste anvendes til iodophorer. Det forekommer imidlertid overraskende, at de kan optage mere jod, specielt i deres helt eller delvist neutraliserede form, i hvilken de følgelig er mere ioniske af natur.

Et andet overraskende træk er, at indflydelsen af antallet af oxyæthylen-enheder med en identisk hydrofobisk rest er lille. Der er altså øjensynlig ikke nogen enkel forbindelse mellem HLB værdien og optagelseskapaciteten for jod.

Alkoxylerede carboxylsyrer med formlen I, som er afledt af alifatiske alkoholer, kan i almindelighed opløse endda større mængder af jod, end de tilsvarende alkoxylerede carboxylsyrer, som er afledt af alkylfenoler. Også med disse sidstnævnte forbindelser kan man imidlertid opløse fx. 20% jod uden opvarmning, hvilket er en passende mængde til almindelig praksis.

Som det allerede er nævnt, angår opfindelsen flydende iodophorer. Faste alkoxylerede carboxylsyrer er ikke egnede ifølge opfindelsen,

- 3 -

fordi jod kun kan opløses heri under opvarmning, og ved afkøling fås der atter faste produkter. Alkoxylerede carboxylsyrer, som er afledt af cetyl- eller stearylalkohol kommer derfor ikke i betragtning.

Særligt egnede er alkoxylerede carboxylsyrer, som er afledt af naturlige alkoholer af vegetabilsk oprindelse, som fx. blandinger af lauryl- og myristylalkoholer. I praksis indeholder sådanne naturlige alkoholer ofte små mængder af højere og umættede alkoholer, som følgelig også vil dukke op i alkoxylerede carboxylsyrerne. Sådanne små mængder betyder imidlertid i praksis ikke noget, selv om en lille del umætning også betyder et lille jodtab.

I de følgende eksempler benævnes oxyethylengrupperne med "EO" og oxypropylengrupperne med "PO". Alkoholresten, som udvikles fra laurylalkohol, fremstillet af vegetabilsk materiale (omtrent 70% laurylalkohol og omtrent 30% myristylalkohol) indikeres i det følgende som L₇₀M₃₀ og OF og NF betyder oktylfenyl og henholdsvis nonylfenyl.

EKSEMPEL 1

Det blev forsøgt at opløse 20% jod i følgende tre alkoxylerede carboxylsyresalte:

- a) L₇₀M₃₀O(EO)_{4.5}-CH₂COONa
- b) L₇₀M₃₀O(EO)₁₀-CH₂COONa
- 25 c) NFO(EO)₁₅-CH₂COONa

I alle tre tilfælde kunne der opløses 20% jod uden opvarmning. Kun nonylfenyl-derivatet behøvede en noget længere opløsningstid.

30

EKSEMPEL 2

Dette eksempel viser effekten af neutralisation af den frie carboxylsyre. Startprodukterne var L₇₀M₃₀O(EO)_{4.5}-CH₂COOH og L₇₀M₃₀O(EO)₁₀-CH₂COOH. For begge produkter bestemtes den maksimale mængde jod, som

35

- 4 -

5 kunne opløses i den uden opvarmning, hvorpå begge produkter blev neutraliseret først ca. halvvejs til natriumsaltet (pH omkring 4), og derpå helt (pH omkring 6), og i begge tilfælde bestemtes den maksimale mængde jod, som kunne opløses uden opvarmning. Resultaterne er som følger:

	<u>$L_{70}M_{30}O(EO)_{4.5}-CH_2COOH$</u>	<u>% opløst jod</u>	<u>$L_{70}M_{30}O(EO)_{10}-CH_2COOH$</u>	<u>% opløst jod</u>
10	Ikke neutraliseret	16,7	Ikke neutraliseret	16,7
	Halvt neutraliseret	42,9	Halvt neutraliseret	42,1
	Helt neutraliseret	54,5	Helt neutraliseret	54,4

15 EKSEMPEL 3

Som et sammenlignende eksperiment blev det forsøgt at opløse 20% jod uden opvarmning i et antal beslægtede, ikke-ioniske overfladeaktive produkter, dvs. i følgende:

- 20
- a) $NFO(EO)_{9,5}H$
 - b) $NFO(EO)_4H$
 - c) $OFO(EO)_4H$
 - d) $OFO(EO)_{10}H$
 - 25 e) myristyl-O-(EO)₂H (finskåret, behandlet med $SbCl_5$ som katalysator)
 - f) myristyl-O-(EO)₅H

I ingen af disse tilfælde lykkedes det at opløse 20% jod. Derefter udførtes et yderligere eksperiment, som forbindelse f, i hvilken materialet blev smeltet. Herved dannedes der faktisk en opløsning, som havde 30 det ønskede jodindhold.

Til sammenligning blev en opløsning med 20% jod fremstillet uden opvarmning med følgende alkoxylerede carboxylsyrer:

- 5 -

- g) blanding af 93,1vægt-% OF-O-(EO)₆-CH₂COOH plus 6,9vægt-% 50%NaOH
- h) 93,9vægt-% NF-O-(EO)₇-CH₂COOH plus 6,1vægt-% 50%NaOH
- i) 92,9vægt-% NF-O-(EO)₄-CH₂COOH plus 7,1vægt-% 50%NaOH
- j) 91,9vægt-% myristyl-O-(EO)_{3,5}-CH₂COOH plus 8,1vægt-% 50%NaOH

5

Ethoxylationen blev i dette tilfælde igen udført med SbCl₅, således at produktet besad en snæver fordeling af antallet af EO-enheder.

- k) 92,9vægt-% myristyl-O-(EO)₆-CH₂COOH plus 7,1vægt-% 50%NaOH
- 10 l) 92,5vægt-% decyl-O-(EO)₈-CH₂COOH plus 7,5vægt-% 50%NaOH

EKSEMPEL 4

- 15 Produktet myristyl-O-(EO)₆-CH₂COOH blev undersøgt i delvis neutraliseret tilstand (92,9 vægtprocent af denne alkoxylerede carboxylsyre med 7,1 vægtprocent af 50% NaOH) for muligheden for uden opvarmning at optage 30%, 40% og 50% jod. Resultatet blev, at både 40% og 30% jod opløstes i dette produkt ved rumtemperatur inden 15 minutter. Med en
- 20 mængde på 50% jod forefandtes stadig faste stykker i blandingen efter en halv time. Det fremgår deraf, at opløselighedsgrænsen for jod i dette halvt neutraliseret produkt i hvert fald er over 40%.

25

EKSEMPEL 5

Følgende alkoxylerede carboxylsyrer blev anvendt:

- a) 93vægt-% OFO(PO)₄(EO)₂-CH₂COOH
- 30 b) 93vægt-% L₇₀M₃₀O(PO)(EO)₅-CH₂COOH
- c) 93vægt-% decyl-O-(PO)₂(EO)₃-CH₂COOH

- Hver af disse alkoxylerede carboxylsyrer blev neutraliseret med 50% NaOH til pH 4. I disse tre delvist neutraliserede alkoxylerede carboxylsyrer blev jod opløst ved rumtemperatur til et indhold på 20%. Dette
- 35

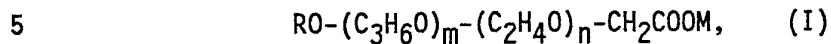
- 6 -

var muligt i alle tre tilfælde, skønt det tog noget mere tid, end i tilfældet med alkoxylerede carboxylsyrer uden propylenoxidresiduer. De tilvejebragte opløsninger var meget stabile.

- 7 -

P A T E N T K R A V

1. Flydende iodophorer indeholdende et alkoxyleret overfladeaktivt middel, **k e n d e t e g n e t v e d, a t** det overfladeaktive middel er et produkt med formlen



hvor RO er resten af en alkohol på mindst 8 kulstofatomer eller af en alkylphenol på mindst 10 kulstofatomer, som i det væsentlige er fri for olefinisk umætning, m er et tal, som har en middelværdi på 0 - 10, n er
10 et tal, som har en middelværdi på 2 - 20, og M er hydrogen eller en monovalent kation, hvor carboxylgruppen er i hvert fald delvis neutraliseret.

2. Iodophorer ifølge krav 1, **k e n d e t e g n e t v e d, a t** R er afledt af laurylalkohol og/eller myristylalkohol.

15 3. Iodophorer ifølge krav 1 eller 2, **k e n d e t e g n e t v e d, a t** de indeholder mindst 20% jod.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af iodophorer ifølge kravene 1 - 3, **k e n d e t e g n e t v e d, a t** den ønskede mængde jod opløses ved stuetemperatur i det overfladeaktive middel med den i krav 1 angivne
20 formel.