



(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 141882

DANMARK



(51) Int. Cl.³ C 11 D 7/54
D 06 L 3/06

(21) Ansøgning nr. 5230/74 (22) Indleveret den 4. okt. 1974

(23) Løbedag 4. okt. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggesesskriftet offentliggjort den 7. jul. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
6. okt. 1973, 2350295, DE

(71) JOH.A. BENCKISER GMBH, Postfach 21 0167, D-6700 Ludwigshafen/Rhein, DE.

(72) Opfinder: Helmut Hartenstein, Gartenstrasse 3, D-6729 Ruelzheim, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Plougmann & Vingtoft Patentbureau.

(54) Chlorstabilt rengøringsmiddel.

Den foreliggende opfindelse angår alkaliske vandholdige rengøringsmidler, især til service, indeholdende aktivchlorfraspaltende forbindelser.

Til rengøring af service i opvaskemaskiner anvendes sædvanligvis alkaliske rengøringsmidler, som i det væsentlige består af buildere, som kan complexbinde calcium- og magnesiumioner, alkalisilicat og et lidet skummende, ikke-ionogent tensid. Til forbedring af den rensende virkning, især til fjernelse af farvestofpletter såsom te, kaffe, frugtsaftrester osv., sættes til midlerne yderligere blegemidler, som i vandig opløsning afgiver oxygen eller fortrinsvis chlor.

Disse kendte rengøringsmidler med et indhold af aktivchlorfraspaltende forbindelser har alle den ulempe, at chlorindholdet aftager ved oplagring, hvorved den rengørende virkning forringes, og dette så meget mere, jo mere vand der er til stede i midlerne, hvilket vand dels kan stamme fra krystalvand i råstofferne eller kan indføres ved fremstilling af midlerne, f.eks. ved granuleringen. Tilfredsstillende oplagrings- eller opbevaringsstabile er kun sådanne blandinger, til hvis fremstilling er anvendt fuldstændigt vandfrie råstoffer.

For et hurtigt opløseligt og fra opvaskemaskinens doseringsanordning godt og fuldstændigt udskylleligt produkt er imidlertid et vist vandindhold i råstofferne uundværligt, hvilket på sin side medfører den hurtige nedbrydning af chlorkomponenterne.

I svensk patentskrift nr. 207.649 beskrives anvendelsen af bestemte olefiner som stabilisatorer for polychlorcyanursyreholdige midler. Med hensyn til disse olefiner drejer det sig om vanskeligt tilgængelige og dyre stoffer, som desuden oftest er flydende, og for at opnå en god fordeling må de sprøjtes ud over midlets andre bestanddele i en yderligere arbejdsgang.

Der er nu tilvejebragt hidtil ukendte stabilisatorer, som ikke har disse ulemper.

Den foreliggende opfindelse angår alkaliske partikelformede vandholdige rengøringsmidler, især til service, indeholdende aktivchlorfraspaltende forbindelser, chlorstabilisator, silicat, buildere af den type, som kan complexbinde calcium- og magnesiumioner, lavtskummende ikke-ionogene tensider og vand, hvilke rengøringsmidler er ejendommelige ved, at de indholder 0,05 - 5% af en chlorstabilisator bestående af en blanding af aluminiumsalt og zinksalt beregnet som aluminiumoxid og zinkoxid i forholdet 1:10 - 10:1.

De her omhandlede stabilisatorer er faste pulverformede stoffer, som på enkel måde kan blandes med de øvrige rengøringsmiddelbestanddele.

Indholdet af stabilisator skal fortrinsvis være 0,4%, beregnet på aluminiumoxid og zinkoxid.

Egnede aluminiumsalte er: aluminiumsulfat, aluminiumchlorid, aluminater og i vand uopløselige aluminiumforbindelser såsom basisk aluminiumphosphat, aluminiumstearat, aluminiumsilicat eller også dobbeltsalte såsom alkalimetal-aluminium-silicater, alkalimetal-aluminium-phosphater og jordalkalimetal-aluminium-silicater.

Som zinksalte kan nævnes: zinksulfat, zinkchlorid, zinkater eller uopløselige zinkforbindelser såsom zinkoxid, zinkstearat, zinksilicat eller zinkphosphat.

Fortrinsvis kan der også anvendes dobbeltforbindelser af zink-aluminium, f.eks. zink-aluminium-silicat, zinkaluminat eller aluminium-zinkat.

Eksempler på aktivchlorfraspaltende forbindelser er f.eks. natrium/kaliumsalte af di/trichlorisocyanursyre, natrium/calcium/lithiumsalte af chlorundersyrling, chloreret trinatriumorthophosphat, tri-chlormelamin, N-chloracetylurinstof og chloramin. De tilsættes i sådanne mængder, at der i blandingen foreligger 0,5 - 5%, fortrinsvis 1%, aktivt chlor.

Foruden chlorstabilisatoren og de aktivchlorafgivende forbindelser kan midlerne ifølge opfindelsen indeholde de sædvanlige i rengøringsmidler for service tilstedeværende bestanddele. Det er imidlertid en særlig fordel, at det ifølge opfindelsen ikke er nødvendigt, at råstofferne foreligger i vandfri form, men at det er muligt at anvende krystalvandholdige råstoffer, uden at der som følge af vandindholdet indtræder tab af chlor ved midlernes oplagring eller opbevaring.

Således er en væsentlig bestanddel af midlerne en builder, som kan complexbinde calcium- og magnesiumioner, fortrinsvis det alkalisk reagerende triphosphat i mængder på 20 - 80%, fortrinsvis 30 - 60%, beregnet på blandingen. Vandindholdet bør for et godt udskylleligt produkt andrage 3 - 15%, fortrinsvis 4 - 8%. Også det fuldstændigt hydratiserede triphosphat som hexahydrat kan anvendes. Også andre buildere såsom phosphonater eller nitrogenholdige organiske complexdannere såsom NTA og EDTA eller nitrogenfrie organiske complexdannere såsom polycarboxylsyrer kan være til stede i midlerne.

Endvidere skal midlerne indeholde silicat, fortrinsvis natriumsilicat. Forholdet mellem Na_2O og SiO_2 skal ligge mellem 1:1 og 1:3,5. Det anvendes i en mængde på 5 - 70%, fortrinsvis 20 - 50%, beregnet på blandingen. Vandindholdet kan, til forhindring af en misfarvning og sammenklæbning, andrage 1 - 10%, fortrinsvis 5%. I stedet for kan også anvendes pentahydratet med ca. 42% vand.

Det er også væsentligt, at der overholdes en vis relation mellem SiO_2 og P_2O_5 , da på den ene side den rensende effekt bliver optimal på grund af synergistiske effekter, og på den anden side korrosionen reduceres til et minimum. Forholdet $\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2$ skal ligge mellem 1:0,7 og 1:2, fortrinsvis 1:1.

Som ikke-ionogene overfladeaktive midler kommer i betragtning først og fremmest svagtskummende midler såsom lavere ethoxylerede nonylphenolpolyglycolethere, polypropylen-polyethylen-blok-polymerisater, fedtalkohol-ethoxylater med $\text{C}_9\text{-C}_{18}$ og 3 - 6 mol ethylenoxid. Endvidere kan blandingerne yderligere indeholde andre sædvanlige stoffer såsom farvestoffer, parfumer osv.

Fremstillingen af midlerne ifølge opfindelsen sker efter sædvanlige metoder såsom ved sammenblanding eller granulering. Anvendelsen sker i fast form i sædvanlige koncentrationer.

Midlerne ifølge opfindelsen kan opbevares eller oplagres i lang tid, uden at der indtræder noget væsentligt tab i chlor og dermed i rensende virkning. Betinget af vandindholdet er midlerne desuden let opløselige og kan udskylles godt og fuldstændigt fra opvaskemaskinens doseringsindretninger.

Det har vist sig, at den gode chlorstabiliserende virkning kun indtræder med den ifølge opfindelsen anvendte blanding af aluminiumssalte og zinksalte, medens aluminiumssalte alene og zinksalte alene ikke har nogen chlorstabiliserende virkning.

I henhold til tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.124.835 anvendes blandinger af aluminiumssalte og borsalte til et ganske andet formål, nemlig som glasurbeskyttelsesmiddel. Det er ved forsøg udført af ansøgerne konstateret, at en sådan blanding ikke har den chlorstabi-

liserende virkning, som udvises af den ifølge opfindelsen anvendte blanding af aluminiumsalte og zinksalte. Dette fremgår af følgende forsøg:

A Chlorstabilitet af kendte rengøringsmidler (uden tilsætning af en chlorstabilisator).

Rengøringsmidler af nedenstående sammensætning prøves til bestemmelse af chlorstabilitet. Midlerne opbevares ved 40°C, og chlorindholdet bestemmes efter forskellige tidsrum.

Eksempel 1.

50% natriumphosphat, vandfrit
40% natriummetasilicat, vandfrit
2% kaliumdichlorisocyanurat
2% polypropylen-polyoxyethylen-blok-polymerisat
6% natriumcarbonat, calc.

Eksempel 2.

50% natriumtriphosphat med 5% vand
40% natriummetasilicat med 3% vand
6% soda
2% fedtalkohol-ethoxylat C₉ - C₁₁ med 3 mol ethylenoxid
2% kaliumdichlorisocyanurat.

Eksempel 3.

36% natriumtriphosphat med 3% vand
60% natriummetasilicat med 5 mol vand (indeholder 42% vand)
2% nonylphenoethoxylat med 5 mol ethylenoxid
2% kaliumdichlorisocyanurat.

Afprøvningen af chlorstabiliteten ved 40°C gav følgende resultater:

Tabel I

Eksempel	I	II	III
Begyndelseschlorindhold	1,2	1,2	1,2
efter 1 måned	1,1	1,0	1,0
efter 3 måneder	0,8	0,7	0,6
efter 6 måneder	0,7	0,4	0,3
udskyllelighed	dårlig	god	god

Denne opstilling viser den relativt hurtige aftagen i chlorindholdet og dermed aftagen i rengøringssevnen, især over for farvestofpletter såsom te, kaffe og frugtsaftrester. Særlig tydeligt træder effekten frem ved de præparater, som indeholder vand. På den anden side kan netop de vandholdige produkter let udskylles.

B Chlorstabilitet af rengøringsmidler plus chlorstabilisator af zink- og aluminiumsalt (ifølge opfindelsen) og til sammenligning chlorstabilitet af rengøringsmidler plus tilsætning af aluminiumsalt alene eller zinksalt alene.

Eksempel 4.

Et rengøringsmiddel af følgende sammensætning:

50% natriumtriphosphat med 5% vand
 40% natriummetasilicat med 3% vand
 2% soda
 2% fedtalkohol-ethoxylat C₉ - C₁₁ med 3 mol ethylenoxid
 2% kaliumdichlorisocyanurat

tilsættes en af følgende sammensætninger:

- a) 4% aluminium-zink-silicat med
5% aluminiumoxid og
8% zinkoxid, svarende til
0,2% aluminiumoxid +
0,32% zinkoxid (ifølge opfindelsen)
- b) 2,6% zinksilicat, svarende til
0,53% zinkoxid
- c) 3,3% aluminiumsilicat, svarende til
0,53% aluminiumoxid
- d) 1,25% aluminiumsilicat, svarende til
0,2% aluminiumoxid +
0,32% B_2O_3 ,

idet der hver gang suppleres med Na_2SO_4 til 100%.

Eksempel 5.

33 % natriumtriphosphat med 3% vand
58,6% natriummetasilicat med 5 mol vand (indeholder 42% vand)
2 % nonylphenoethoxylat med 5 mol ethylenoxid
2 % kaliumdichlorisocyanurat
4 % calcium-aluminium-silicat, svarer til 0,2% aluminiumoxid
0,4 % zinkphosphat, svarer til 0,2% zinkoxid.

Eksempel 6.

60 % natriumtriphosphat med 5% vand
30,5% natriummetasilicat med 5 mol vand (indeholder 42% vand)
2 % nonylphenoethoxylat med 4 mol ethylenoxid
2 % kaliumdichlorisocyanurat
5,5% aluminium-zink-silicat, svarer til 0,2% aluminiumoxid og
0,6% zinkoxid.

Aluminium-zink-silicatet er fremstillet på følgende måde:

En opløsning (A), bestående af 680 g vandglas med 9,6% Na_2O + 24,8% SiO_2 , fortyndes til 2 liter.

En opløsning (B) bestående af 50,3 g aluminiumsulfat og 47,7 g zinksulfat fortyndes ligeledes til 2 liter.

Begge opløsninger hældes ved en pH-værdi på 7 - 8 samtidig og langsomt i 2 liter vand ved 80°C og holdes ved den nævnte temperatur. Efter fuldstændig forening af opløsningerne frasuges bundfaldet, som vaskes sulfatfrit og tørres ved 130°C. Den pulveriserede substans har følgende sammensætning:

3,6% aluminiumoxid
10,8% zinkoxid
5,7% Na_2O
69,0% SiO_2
Resten vand.

Af den fremstillede substans anvendes 5,5%, svarende til 0,2% aluminiumoxid og 0,6% zinkoxid.

Eksempel 7.

Forholdet $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 1:10$.

40 % natriumtriphosphat med 5% vand
53,31% natriummetasilicat med 5 mol vand
2 % nonylphenolpolyglycolether med 3 mol ethylenoxid
2 % kaliumdichlorisocyanurat
0,69% aluminiumsulfat med 29% Al_2O_3 , svarende til 0,2% Al_2O_3
2,0% ZnO .

Eksempel 8.

60 % natriumtriphosphat med 7% vand
 30,84% natriummetasilicat med 5 mol vand
 2 % fedtalkoholethoxylat med 6 mol ethylenoxid
 2 % kaliumdichlorisocyanurat
 0,40% zinksulfat med 50,3% ZnO, svarer til 0,2% ZnO
 4,76% aluminiumphosphat med 42% Al_2O_3 , svarer til 2% Al_2O_3 .

Afprøvningen af chlorstabiliteten ved opbevaring ved 40°C gav følgende resultater:

Tabel II

Eksempel	Begyndelses- chlorindhold	1 måned	3 måneder	6 måneder
4 a)	1,2	1,0	1,0	0,9
4 b)	1,2	1,0	0,65	0,4
4 c)	1,2	1,0	0,6	0,3
4 d)	1,2	1,0	0,7	0,5
5	1,2	1,1	1,0	0,9
6	1,2	1,1	1,0	1,0
7	1,2	1,1	1,0	0,9
8	1,2	1,15	1,1	1,0

Sammenligningsforsøgene viser entydigt den udmærkede chlorstabilitet, som midlerne ifølge opfindelsen udviser i forhold til midlerne af samme sammensætning uden tilsætning af en chlorstabilisator samt i forhold til midler, som kun indeholder aluminiumsalt eller kun zinksalt. Produkterne ifølge opfindelsen kan desuden let og fuldstændigt udskylles fra doseringsindretningerne.

Patentkrav.

1. Alkaliske partikelformede vandholdige rengøringsmidler, især til service, indeholdende aktivchlorfraspaltende forbindelser, chlorstabilisator, silicat, buildere af den type, som kan complexbinde calcium- og magnesiumioner, lavtskummende ikke-ionogene tensider og vand,

k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder 0,05 - 5% af en chlorstabilisator bestående af en blanding af aluminiumsalt og zinksalt beregnet som aluminiumoxid og zinkoxid i forholdet 1:10 - 10:1.

2. Rengøringsmidler ifølge krav 1,

k e n d e t e g n e t ved, at de som chlorstabilisator indeholder zink-aluminium-dobbeltforbindelser.

3. Rengøringsmidler ifølge krav 1 eller 2,

k e n d e t e g n e t ved, at de som chlorstabilisator indeholder zink-aluminium-silicat.

Fremdragne publikationer:

Svensk patent nr. 207649.