

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143410 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

-
- (21) Ansøgning nr. 1391/74 (51) Int.Cl.⁸ C 11 D 3/37
(22) Indleveringsdag 13. mar. 1974
(24) Løbedag 13. mar. 1974
(41) Alm. tilgængelig 14. sep. 1974
(44) Fremlagt 17. aug. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 13. mar. 1973, 7303488, SE
- (71) Ansøger KEMANOBEL AB., S-100 61 Stockholm, SE.
- (72) Opfinder Åke Heden, SE: Lars-Erik Thomsgård, SE: Georg Immanuel Wermeling, SE.
- (74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.
-
- (54) Flydende, vandigt rengøringsmid=
del til hårde flader.

Den foreliggende opfindelse angår et flydende, vandigt rengøringsmiddel til hårde flader, som foruden sædvanlige tensider og buildere også indeholder en polymer, som efter vask giver de hårde flader smudsafvisende virkning, og som desuden medfører, at fladerne ikke matteres eller gulner.

For at et produkt skal være effektivt som rengøringsmiddel kræves, at mange forskellige typer smuds kan fjernes, f.eks. luftbåren smuds, såsom støv o.s.v., fedt olieagtigt snavs, såsom stegesolier,

pletter fra hænder, slæbemærker o.s.v. Hidtil kendte rengøringsmidler, såkaldte universelle rengøringsmidler, løser dette problem ved, at de indeholder et tensid eller en kombination af tensider samt buildere, som gennem deres opløsende og dispergerende evne fjerner snavset. Beskyttelse mod tilsnavsning igen fås ikke med hidtil kendte rengøringsmidler af denne type. Sædvanligvis indeholder rengøringsmidler også ammoniak som fedtopløsende komponent. En ulempe ved ammoniak er, at malede flader efter længere tids ammoniakbehandling let gulner eller matteres.

Den foreliggende opfindelse angår et flydende rengøringsmiddel til vask af hårde flader, såsom vægge, skabe, kakler, paneler, metalflader o.s.v., hvilket middel foruden god rengørende evne også giver de vaskede flader en god smudsafvisende evne og desuden forhindrer, at fladerne matteres eller gulner.

Ifølge opfindelsen har det overraskende vist sig, at denne smudsafvisende evne kan fås hos sædvanlige universelle rengøringsmidler, hvis en vandopløselig eller vanddispergerbar filmdannende polymer på basis af acrylat- eller methacrylatmonomere kombineres med de rengørende komponenter.

Den filmdannende polymer kan være en homopolymer eller en copolymer, hvor comonomerene eksemplevis kan være acrylnitril, methacrylnitril eller styrol. Mængden af comonomer bør ikke overstige 50 mol%. Den polymere kan naturligvis også være en copolymer mellem acrylat og methacrylat. Esterresten udgøres fortrinsvis af en alkylgruppe, indeholdende 1-18 carbonatomer, hensigtsmæssigt 1-8 carbonatomer. Fortrinsvis indeholder den polymere også et mindre antal carboxylsyregrupper hensigtsmæssigt 0,1-10 vægt%.

Polymere af denne type samt andre filmdannende polymere af typen styrol-maleinsyre copolymer, polystyrol, vokarter o.s.v., anvendes som komponent i gulvpoleremidler og vaskende polermidler til gulve, hvor de udstryges på gulvfladen og efter fordampning af vand danner en film, som formindsker evnen hos gulvet til igen at tilsmudses.

Ved denne type polermidler er den anvendte mængde polymer dog forholdsvis høj, sædvanligvis omkring 10-15 vægt% i den fortynding,

hvor i midlet anvendes. Det er derfor helt uventet, at de polymere på basis af acrylat- eller methacrylatmonomer, som anvendes i rengøringsmidlet ifølge den foreliggende opfindelse, ved de lave koncentrationer, hvori de forekommer ved den kraftige fortynding, som anvendes ved rengøring af hårde flader, såsom vægge, skabe o.s.v., nemlig en koncentration på ca. 0,05-0,5 vægt%, stadig kan udvise en smudsafvisende virkning. Som det fremgår af de følgende udførelseseksempler, er det kun de polymere på basis af acrylat- eller methacrylatmonomere, som har denne evne ved stor fortynding. Andre kendte filmdannende polymere i gulvpoleremidler, f.eks. copolymere af styrol og maleinsyreanhydrid, har ikke denne evne i samme udstrækning.

Et flydende, vandigt rengøringsmiddel til hårde flader ifølge opfindelsen indeholder 1-30 vægt% rengørende komponent og er kendetegnet ved også at indeholde 1 - 30 vægt% polymere på basis af acrylat- eller methacrylatmonomere, idet forholdet mellem rengørende komponent og polymer ligger i intervallet 1:0,5-1:10, fortrinsvis 1:0,5-1:5.

Det flydende rengøringsmiddel ifølge opfindelsen bør indeholde i det mindste 5 vægt% rengørende komponent og polymer for at give et tilfredsstillende rengøringsresultat, når produktet anvendes på den anbefalede måde. Naturligvis kan rengøringsmidlet indeholde mindre mængder aktive komponenter, men et sådant produkt er ud fra et forbrugersynspunkt og håndteringssynspunkt meget ugunstigt, da det kommer til at indeholde store mængder vand. Ved rengøring med det universelle rengøringsmiddel skal der nemlig ske en fortynding, således at den anvendte rengøringsopløsning i det normale tilfælde indeholder en mængde rengørende komponent på ca. 0,05-0,5 vægt%. Til meget hårdt tilsnavsede flader kan denne mængde dog øges betydeligt. Den øvre grænse for aktive komponenter i rengøringsmidlet bestemmes i hovedsagen af de indgående komponenters opløselighed.

I almindelighed er en mængde aktive komponenter i intervallet 5-50 vægt% beregnet på det flydende rengøringsmiddel, fortrinsvis 10-30 vægt% egnet til de fleste formål. Det indbyrdes mængdeforhold rengørende komponent:polymer vælges i intervallet 1:0,5-1:10, fortrinsvis 1:0,5-1:5.

Typen af tensid og buildere påvirker ikke i større udstrækning de polymeres smudsafvisende evne, hvorfor vilkårlige kendte tensider og buildere kan anvendes som rengørende komponent.

Som eksempler på anvendelige tensider kan nævnes følgende hovedgrupper:

a) Anioniske sæber og syntetiske tensider, der ikke er af sæbetypen. Som eksempel på førstnævnte kan nævnes natrium- eller kaliumsalte af højere fedtsyrer med ca. 8-22 carbonatomer. Som eksempler på syntetiske tensider kan nævnes vandopløselige salte af organiske, svovlholdige reaktionsprodukter indeholdende en alkylgruppe med 8-22 carbonatomer, f.eks. natriumalkylsulfat, natriumalkylbenzolsulfonat o.s.v.

b) Ikke ioniske tensider, der kan inddeles i følgende undergrupper:

(1) Polyoxyalkylenderivater af alkylfenoler, alkoholer (der kan være lige eller forgrenede), fedtsyrer, fedtsyrestere, alkylaminer eller alkylamider, hvor polyoxyalkylenderivatet kan udgøres af homopolymere af ethylenoxid eller copolymer af ethylenoxid og propylenoxid, herunder også segmentpolymere af disse.

(2) Overfladeaktive polyoler.

(3) Overfladeaktive fedtalkanolamider.

c) Amfolytiske tensider, der i almindelighed udgøres af derivater af alifatiske sekundære og tertiære aminer, hvor den alifatiske kæde kan være lige eller forgrenet og indeholde 8-22 carbonatomer. I denne gruppe indbefattes også fedtaminoxider indeholdende en langkædet alifatisk alkylgruppe.

d) Zwitterioniske tensider, som er derivater af alifatiske kvaternære ammonium-, fosfonium- og sulfoniumforbindelser, hvor den alifatiske kæde indeholder 8-22 carbonatomer.

De anioniske, ikke-ioniske, amfolytiske og zwitterioniske tensider

kan på kendt måde anvendes hver for sig eller i kombination med hinanden.

Som eksempel på egnede buildere kan nævnes polyfosfater eller pyrofosfater, der anvendes i mængder op til ca. 6 vægt%, endvidere kompleksdannende forbindelser af typen ethylen=diamintetraæddikesyre, nitriloæddikesyre, citronsyre eller natriumsalte af disse. Mængden af kompleksdannere bør ikke overstige ca. 5% beregnet på rengøringsmidlet. For at få den bedste rengørende virkning blandes sædvanligvis to eller flere af de ovenfor anførte buildere.

I visse tilfælde kan det også være hensigtsmæssigt at inkorporere en voksart i rengøringsmidlet ifølge opfindelsen. Meget gode resultater er opnået ved anvendelse af en oxideret lineær polyethylenvoks med en middelmolekylvægt på 1.000-10.000, et syretal på 20-60 samt en blødgøringspunkt på 120-180°C eller en copolymer af polyethylen og en organisk syre med en middel molekylvægt på 1.000-8.000, et syretal på 30-60 og et blødgøringspunkt på 100-120°C. Mængden af voks bør ligge inden for intervallet 0-10 vægt%, beregnet på rengøringsmidlet.

Det universelle rengøringsmiddel ifølge opfindelsen kan også på kendt måde indeholde tilsætninger, såsom blødgøringsmidler, overfladespændingsnedsættende midler, parfyme, baktericider, pH-regulerende midler, organiske opløsningsmidler o.s.v. af den type, som normalt indgår i rengøringsmidler.

Opfindelsen belyses nærmere i følgende udførelseseksempler, som ikke skal begrænse opfindelsen.

Eksempel 1

For at belyse den smudsafvisende virkning hos det foreliggende rengøringsmiddel blev der udført vaskeforsøg på en plade malet med dels syntetisk lakfarve af en komponenttype og dels en hærdende polyurethanlak. Nymalede plader blev skyllet omhyggeligt med vand og vaskedes derefter med de forskellige midler, som beskrives nedenfor. Ved vaskningen fortyndes de forskellige midler til en koncentration af

polymer på ca. 0,1 vægt%. De rengjorte flader blev derefter tilsmudset ved bestrygning med et snavspræparat bestående af ca. 80% ler, ca. 10% jernoxid, i hovedsagen Fe_3O_4 , samt ca. 10% elfenbenssort, som i hovedsagen består af kulstof og $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Som reference blev anvendt malede prøvestykker, som ikke blev tilsmudset, og prøvestykker, som blev vasket kun med vand og blev tilsmudset.

De på denne måde tilsmudsede prøvestykker blev bedømt med hensyn til tilsmudsning visuelt, og gentilsnavsningsgraden 10 blev sat for den prøve, som vaskes udelukkende med vand, medens gentilsnavsningsgraden 0 blev ansat for den prøve, som ikke blev tilsmudset. Resultaterne fremgår af nedenstående tabel 1.

Middel A: Dette udgjordes af et universelt rengøringsmiddel med følgende typiske sammensætning:

Fedtsyrediethanolamid	3	vægt%
Kaliumalkylarylsulfonat	6	-
Natriumsalt af umættet fedtsyre	2	-
Tetrakaliumpyrofosfat	11	-
Ammoniak	0,5	-
Vand til	100	vægt%

Middel B: Dette middel anses for at repræsentere et middel ifølge opfindelsen og har følgende sammensætning:

Fedtalkoholethylenoxidaddukt x)	6	vægt%
Trinatriumsalt af nitriloeddikesyre	3	-
Methylmethacrylatpolymer ^{xx)}	7	-
Overfladespændingsnedsættende middel	0,01	-
Vand til	100	vægt%

x) Berol 086, indeholdende 6-8 ethylenoxidaddukter,
forhandlet af MoDo Kemi AB, Sverige.

xx) NeoCryl NH 20, forhandlet af Polyvinyl Chemie, Holland.

Middel C: Dette middel har stort set samme sammensætning som et middel ifølge opfindelsen med den forskel, at den anvendte polymer udgøres af et copolymerisat af styrol og maleinsyre af den type, som anvendes til filmdannende polymer i gulvpolermidler.

Fedtalkoholethylenoxidaddukt	6	vægt%
Trinatriumsalt af nitriloeddikesyre	3	-
Styrolmaleinsyreanhydridcopolymer x)	7	-
Overfladespændingsnedsættende middel	0,01	-
Vand til	100	vægt%

x) Lytron 822, middelmolekylvægt 10.000,
forhandlet af Monsanto, U.S.A.

Tabel 1

Prøve	Gentilsnavsningsgrad		
	Middel A	Middel B	Middel C
Malet med lakfarve	9	3	7
Malet med polyurethanfarve	9	4	7

Som det fremgår af tabellen er gentilsnavsningsgraden meget lav ved anvendelse af middel B ifølge opfindelsen. Middel C, der ligeledes indeholder en tilsætning af en polymer, men af en anden type end de defineret i den foreliggende ansøgnings krav, opviste i det store og hele dobbelt så høj gentilsnavsningsgrad. Vask med sædvanligt universelt rengøringsmiddel gav i det store og hele samme gentilsnavsningsgrad som ved vask med vand alene.

Eksempel 2

Et universelt rengøringsmiddel til hårde flader med følgende sammensætning blev fremstillet:

Fedtalkoholethylenoxidaddukt x)	6	vægt%
Trinatriumsalt af nitriloeddikesyre	3	-
Polyethylenvoks AC 392 xx)	3	-
Methacrylatpolymer xxx)	6	-
Overfladespændingsnedsættende middel	0,01	-
Vand til	100	vægt%

x) Et i handelen værende produkt, Berol 086, forhandlet af MoDo Kemi AB, Sverige.

xx) En i handelen værende oxideret polyethenvoks, middelmolekylvægt 8.000, forhandlet af Allied Chemicals, U.S.A.

xxx) En i handelen værende methacrylharpiks, forhandlet af Polyvinyl Chemie, Holland, under betegnelsen NeoCryl NH 20.

Ved rengøringsforsøg ifølge eksempel 1 fremkom en gentilsnavsningsgrad på 2.

Eksempel 3

Der blev fremstillet et universelt rengøringsmiddel med følgende sammensætning:

Fedtalkoholethylenoxidaddukt	6 g
Trinatriumsalt af nitriloeddikesyre	4 g
Acrylatpolymer x), 40-procentig	25 g
Overfladespændingsnedsættende middel	1 g
Vand	64 g

x) En copolymer af acrylat og acrylnitril forhandlet af Morton Chemical, U.S.A. under betegnelsen Morton Latex AA 406.

Ved rengøringsforsøg ifølge eksempel 1 fremkom en gentilsnavsningsgrad på 4.

Eksempel 4

Der blev fremstillet et universelt rengøringsmiddel med følgende sammensætning:

Natriumlaurylsulfat	2 g
Fedtalkoholethylenoxidaddukt	3 g
Fedtsyrediethanolamid	1 g
Tetrakaliumpyrofosfat	4 g
Acrylatpolymer ^{x)} , 40 procentig	25 g
Overfladespændingsnedsættende middel	1 g
Vand	64 g

x) En zink-metalliseret, d.v.s. med zink tværbundet acrylatco-polymer, forhandlet af Rohm & Haas, U.S.A., under betegnelsen Prival B 336.

Ved rengøringsforsøg ifølge eksempel 1 fremkom en gentilsnavsningsgrad på 3.

Eksempel 5

Der blev fremstillet et universelt rengøringsmiddel med følgende sammensætning:

Fedtsyrediethanolamid	1 g
Na-salt af umættet fedtsyre	1 g
Alkylarylsulfonat	5 g
Tetrakaliumpyrofosfat	4 g
Acrylatpolymer ^{x)} , 40-procentig	20 g
Polyethenvoks AC 392	8 g
Overfladespændingsnedsættende middel	1 g

x) En acrylatpolymer fra AB Bofors, Sverige, forhandlet under betegnelsen Bonotex BT 92.

Ved rengøringsforsøg ifølge eksempel 1 fremkom en gentilsnavsningsgrad på 2.

P a t e n t k r a v.

1. Flydende, vandigt rengøringsmiddel til hårde flader indeholdende som rengørende komponent 1-30 vægt% tensid og buildere, k e n d e t e g n e t ved, at det også indeholder 1-30 vægt% af en vandopløselig eller vanddispergerbar, filmdannende polymer på basis af acrylat- eller methacrylatmonomere, idet forholdet mellem rengørende komponent og polymer ligger i intervallet 1:0,5-1:10.

2. Rengøringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet mellem tensid og polymer ligger i intervallet 1:0,5-1:5.

3. Rengøringsmiddel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det desuden indeholder op til 10 vægt% af en voks.

Fremdragne publikationer:

Dansk fremlæggelsesskrift nr. 119268.