

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 942978 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **942978**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C01B 15/037
C11D 3/39**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.12.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.06.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.06.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **18.12.1992** PCT/GB1992/002365
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

21.12.1991 GB 9127193 21.01.1992 GB 9201206

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Solvay Interlox Limited, Baronet Works, Baronet Road, Warrington, Cheshire WA4 6HB, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 • Jeyes Limited, Brunel Way, Thetford Norfolk IP24 1HA, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Feasey, Neil David, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 • Healey, Brian James, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 • Morris, Gareth Wilmot, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Alkalinen vetyperoksidiformulaatio

Alkalisk väteperoxidformulering

Alkalinen vetyperoksidiformulaatio. - Alkalisk väteperoxid-formulering.

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat vesipitoiset alkaliset vetyperoksidiformulaatiot ja erityisesti stabiloitu ja pusku-roitu formulaatio.

Kotitaloudet ovat monia vuosia käyttäneet kovien pintojen, kuten lattioiden, työskentelytasojen tai seinien puhdistamiseen ja desinfioimiseen ja erityisesti saniteettifajanssin ja viemä-riputkien desinfioimiseen yleiskäyttöön tarkoitettua valkaisu- ja desinfiointiainetta. Eräs erityisen suosittu formulaatio-ryhmä perustuu vesipitoisiin alkalisiin hypokloriittiliuoksiin. Nämä formulaatiot ovat hyvin tehokkaita, mutta suuri yleisö on saanut tietää akateemisista tutkimuksista, jotka ovat osoitta-neet, että tietyissä olosuhteissa klooripitoiset yhdisteet voivat reagoida ympäristön orgaanisten yhdisteiden kanssa muo-dostaen karsinogeeneja ja muita myrkyllisiä aineita. Tämä on aiheuttanut tarpeen kehittää korvaavia tuotteita, jotka tar-joavat "vihreän" vaihtoehdon niille, jotka haluavat välttää hypokloriitin saattamista kosketukseen kotitalousjätteiden kanssa tai sen saattamista jätevirtoihin, jotka lopulta päätyvät kunnallisiin jäteveden käsittelylaitoksiin.

Vetyperoksidi on yleisesti ympäristön kannalta hyväksyttävissä oleva tuote, koska sen hajoamistuotteita ovat happi ja vesi. Sitä on toimitettu kotitalousmarkkinoille happamissa formulaa-tioissa, mutta vetyperoksidin suorituskyvyn parantamiseksi olisi toivottavaa käyttää alkalisia formulaatioita. Aikaisemmin sen käytölle vesipitoisissa alkalisisissa mediuimeissa on kuiten-kin ollut esteenä se, että alkaliset peroksidiliuokset hajoavat helposti säilytyksen aikana, kuten väistämättä tapahtuu valmis-tajalta supermarkkinoiden myyntipisteisiin tai vastaaviin tapahtuvan jakelun aikana ja säilytettäessä niiden hyllyillä ja myöhemmin kuluttajan kotona. Liiallisen hajoamisen lopputulos

on, että tuote vähitellen menettää tehonsa ja tämä lyhentää sen hyllyikää.

Vesipitoisten alkalisten vetyperoksidiliuosten stabiilisuutta on parannettu GB 2 072 643:ssa ja EP-B-00 76 166:ssa, kumpikin myönnetty Interox Chemicals Limited-yhtiölle, käyttämällä stabiiloivana systeeminä aminometyleenifosfonihappoa yhdessä pienipainoisen alkoholin, kuten etanolin tai isopropanolin kanssa, mutta alkoholin mukanaolo väistämättä alentaa seoksen leimahduspistettä ja aiheuttaa ylimääräisiä prosessointikustannuksia. Tiettyjen aminometyleenifosfonihappojen sisällyttäminen stabiilointiaineena alkalisiin vetyperoksidiliuoksiin on myös kuvattu kansainvälisessä patenttihakemuksessa WO 91/09807, joka myös on myönnetty Interox Chemicals Limited-yhtiölle.

Alkalisten vetyperoksidiliuosten kuljetuksen ja varastoinnin aikana sen pH:lla on myös taipumus ajautua alaspäin. Tätä vastaan voidaan jossakin määrin vaikuttaa laittamalla mukaan halutulle pH-alueelle sopivaa puskuria. Vesipitoisiin vetyperoksidiliuoksiin olisi tarkoituksenmukaista laittaa mukaan puskuria, joka sisältyy laajasti kuvaavaan boraatti-nimitykseen, koska näin voidaan ylläpitää kauemmin lievästi alkalinen pH, mutta tiettyjen boraattien mukaan sisällyttämisessä on esiintynyt prosessointivaikeuksia.

Patenttijulkaisussa EP-B-0 119 920 (Atochem) on kuvattu tiettyjen boraattiyhdisteiden sisällyttäminen yhdessä silikaatin kanssa stabilointiaineena lyhytaikaisiin alkalisiin vetyperoksidi-valkaisuhauteisiin, mutta tällaiset liuokset eivät sovi jakeluun ja myymiseen suurelle yleisölle, koska niiden hyllyikä on paljon rajoitetumpi.

Esillä olevan keksinnön eräänä tavoitteena on tuoda esiin alkalinen vetyperoksidiliuos, jolla yksi tai useampi edellä mainituista vaikeuksista voidaan välttää tai sitä voidaan lievittää.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuodaan esiin säilytyksen-kestävä seos, joka sopii kotona käytettäväksi yleiskäyttöisenä kotitalouksien valkaisu- ja desinfiointiaineena ja joka muodostuu oleellisesti vesipitoisesta alkalisesta liuoksesta, joka sisältää noin 1 - noin 10 paino-% vetyperoksidia, vähintään 0,2 paino-% natriumtetrahydrokannabinolidekahydraattina tuotua boraattipuskuria, alkalimetallihydroksidia määrän, joka riittää yhdessä boraattipuskurin kanssa antamaan pH-arvon välillä vähintään 7 - noin 9,5, sykloheksaani-1,2-diaminotetrakismetyleenifosfonihappoa tai sen vesiliukoista suolaa konsentraation, joka happona laskettuna on vähintään 150 ppm, ja valinnaisesti pinta-aktiivista ainetta.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa formulaatiossa yhtyvät edullisesti edut, jotka saadaan stabiloimalla vetyperoksidiseos kaikkein tehokkaimmalla yhdisteellä, so. sykloheksaani-1,2-diaminotetrakisfosfonihapolla (CDTMPA), ja käytännön edut, jotka saadaan käyttämällä boraattipuskurina dinatriumtetrahydrokannabinolidekahydraattia. Tämän valitun puskurin käyttäminen estää seoksen pH-arvon putoamasta nopeasti sen hyllyiän aikana, so. valmistuksen ja käytön välisenä aikana. Nämä kaksi komponenttiä toimivat siten yhdessä ylläpitäen sekä peroksidistabiilisuutta että pH-stabiilisuutta ja näin mahdollistavat sen, että seos kykenee paremmin säilyttämään tehonsa sen väistämättömän säilytysajan kuluessa. Tämän valitun puskurin käyttäminen mahdollistaa lisäksi formulaation nopean muodostamisen täysin liuenneena vesiseoksena, jolloin minimoidaan kunkin valmistusyksikön edellyttämä laitoskoko ja näin minimoidaan prosessointikustannukset.

Käytännössä on suositeltavaa valita vetyperoksidin konsentraatio väliltä noin 4 - noin 7 paino-%. Kaikkein tarkoituksenmukaisimmin se voidaan tuoda seokseen kaupallisesti saatavissa olevana happamana vesikonsentraattina, joka tyypillisesti sisältää noin 30 - noin 70 paino-% vetyperoksidia. Tällaiset

liuokset sisältävät tyypillisesti pienen konsentraation stabilointiainetta, joka on riittävä happamiin olosuhteisiin, mutta joka ei olisi riittävä tämän keskinnön mukaisissa puskuroidussa alkalisissa olosuhteissa.

Dinatriumtetraboraattidekahydraatti-puskurin konsentraatio valitaan käytännössä usein väliltä noin 0,3 - noin 1 paino-%. Tällä alueella halu puskuroida tehokkaasti on tasapainossa sen kanssa, että ei käytetä liikaa. Monissa toivotuissa suoritusmuodoissa sen konsentraatio on välillä noin 0,4 - 0,6 paino-%.

Alkalimetallihydroksidi voi tarkoituksenmukaisesti olla natriumhydroksidi sen laajan saatavuuden ja hinnan vuoksi. Usein se on toivottavaa tuoda formulaatioon väkevänä vesiliuoksena, kuten 30 - noin 47 painoprosenttisena liuoksena.

Stabilointiaine on laajimmin saatavissa happamessa muodossa, mutta haluttaessa se voidaan vaihtoehtoisesti laittaa mukaan alkalimetallisuolana, esimerkiksi vesiliukoisena suolana. Sen konsentraatio formulaatiossa on käytännössä tavallisesti enintään noin 1500 ppm ja monissa sopivissa formulaatioissa konsentraatio on välillä 200 - 1000 ppm. Lisätyn stabilointiaineena, CDTMPA:n, konsentraatiota valittaessa on suositeltavaa ottaa huomioon puskuroidun seoksen pH. Mitä korkeampi pH on, sitä korkeampi stabilointiaineen konsentraatio. Boraattipuskuroidulle seokselle, jonka tavoite-pH on noin pH 8,5, so. +/- noin 0,2 pH-yksikköä, CDTMPA:n tarkoituksenmukainen konsentraatioalue siinä on noin 250 - noin 500 ppm.

Keksinnön mukainen formulaatio sisältää monissa suoritusmuodoissa pienen konsentraation, kuten vähintään 0,25 paino-%, pinta-aktiivista ainetta, joka parantaa formulaatiolla desinfioitavan pinnan kostumisnopeutta ja -laajuutta. Suotavaa on, että valitaan ei-ionillinen pinta-aktiivinen aine ja erityisesti amiinioksidi. On mahdollista saada helposti saatavissa

olevia amiinioksideja, jotka sisältävät yhteensä noin 10 - noin 20 hiiltä, jolloin ainakin yksi alkyyliketju sisältää vähintään 8 hiiltä suorassa ketjussa. Eräitä erityisen sopivia amiinioksideja ovat dimetyylialkyyliamiinioksidit, joissa alkyyliiryhmä on suora C10 - C16, tai näiden seokset, kuten luonnonmukaisista lähteistä saadut seokset. Pinta-aktiivisen aineen konsentraatio on usein alle noin 3 paino-%, ja monissa käytännön suoritusmuodoissa se on valittu väliltä noin 0,4 - 0,8 paino-%. Pinta-aktiivinen aine voidaan tarkoituksenmukaisesti laittaa formulaatioon vesiliuoksena, esimerkiksi liuoksena, joka sisältää 15 - 50 paino-% aktiivista ainetta.

Formulaatioon on lisäksi suositeltavaa laittaa mukaan hajustetta, joka on stabiili hapettumiselle alkalisisissä mediuumeissa, esimerkiksi noin 0,03 - noin 0,15 paino-% konsentraatiossa. Usein on tarkoituksenmukaista sekoittaa hajuste etukäteen pinta-aktiivisen aineen kanssa ennen niiden tuomista formulaatioon.

Huomattakoon, että tässä kuvatut keksinnön mukaiset seokset eivät oleellisesti sisällä alkoholeja tai muita komponentteja konsentraatioissa, jotka missään merkittävässä määrässä saattaisivat vaikuttaa haitallisesti niiden leimahduspisteeseen.

Esillä olevan keksinnön mukaiset formulaatiot voidaan valmistaa sekoittamalla komponentit keskenään monessa eri järjestyksessä. Yleisesti ottaen on toivottavaa toimia ympäristön lämpötilassa tai lähellä sitä, so. noin 10 - 40°C:ssa, jotta vältettäisiin tarpeettomat kuumennuskustannukset ja jotta vältettäisiin nopeuttamatta vetyperoksidin hajoamista, jota saattaa tapahtua enemmän korotetuissa lämpötiloissa.

Suositteltavaa on, että varmistetaan stabilointiaineen läsnäolo seoksessa hetkellä, jona peroksidi tuodaan, kuten laittamalla stabilointi mukaan ennen peroksidin lisäämistä. Halutun pH-

arvon saavuttamiseksi on lisäksi toivottavaa lisätä mahdollinen alkali menetelmän viimeisenä vaiheena.

Eräässä suositellussa valmistusjärjestyksessä:

- i liuotetaan natriumtetraboraattidekahydraatti ennalta laskettuun vesimäärään, josta maa-alkalimetalli-ionit on poistettu;
- ii lisätään aminometyleenifosfonihappo;
- iii sekoitetaan mukaan pinta-aktiivisen aineen ja hajusteen vesiseos;
- iv sekoitetaan mukaan vesipitoinen vetyperoksidiliuos, joka sisältää nimellisesti 30 - 35 paino-%;
- v sekoitetaan mukaan ennalta määrättyyn pH-arvoon väkevöityä, nimellisesti 47-prosenttista, natriumhydroksidia.

Esillä olevan keksinnön mukaiset stabiloidut ja puskuroidut alkaliset vetyperoksidiformulaatiot kykenevät edullisesti yhdistämään paremman suorituskyvyn, joka johtuu toimimisesta alkalisisissä olosuhteissa, verrattuna toimimiseen happamissa olosuhteissa, ja kyvyn säilyttää tehokkuutensa huomattavan ajan, sekä desinfiointiaineena että kangaspinnoista tai keraamisista pinnoista likaa poistavana aineena.

Keksinnön yleisen kuvaamisen jälkeen seuraavassa kuvataan yksityiskohtaisemmin yksittäisiä suoritumuotoja esimerkkimaisesti.

Esimerkki 1

Valmistettiin puskuroitu vesipitoinen alkalinen valkaisuseos liuottamalla 5 paino-osaa dinatriumtetraboraattidekahydraattia 825 paino-osaan demineralisoitua vettä ympäristön lämpötilassa. Sen jälkeen kirkkaaseen liuokseen tuotiin samalla sekoittaen 1 paino-osa liuosta, joka sisälsi 30 paino-% sykloheksaani-1,2-diaminotetrakismetyleenifosfonihappoa (stabilointiaine, minkä

jälkeen lisättiin lyhyen ajan kuluttua vesiliuos, joka sisälsi 6,25 paino-osaa tetradekyyliidimetyyliamiinioksidia ja 0,9 paino-osaa hapettumista kestävää hajustetta ja joka oli säädetty vedellä yhteensä 25,9 paino-osaan. Sen jälkeen stabilointiainetta sisältävään seokseen sekoitettiin 143 paino-osaa vesipitoista vetyperoksidiliuosta, joka sisälsi nimellisesti 35 % H_2O_2 :a, ja lopuksi lisättiin vähitellen natriumhydroksidin vesiliuosta (nimellisesti 47 paino-%), kunnes seoksen pH-arvoksi mitattiin 8,5.

Seosta säilytettiin pimeässä joko ympäristön lämpötilassa tai 28°C:ssa tai 32°C:ssa useassa pullossa, joissa oli reiällinen sulkulaite. Vetyperoksidin konsentraatiota seurattiin säännöllisin välein käyttämällä normaalia titrausta kaliumpermanganaatilla. Vetyperoksidin hajoamisen suuruus säilyttämisen aikana laskettiin vertaamalla mitattuja konsentraatiota ennen säilyttämistä ja sen jälkeen. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Taulukko

Säilytysaika (viikkoa)	Säilytys- lämpötila	Mitattu H_2O_2 -kons.	H_2O_2 -häviö (%)
alku	ympäristö	5,0	—
6	"	4,91	0
12	"	5,15	0
alku	28°C	4,96	—
6	"	5,08	0
12	"	4,84	1,2
alku	32°C	4,91	—
6	"	4,85	1,0
12	"	4,71	3,9

Myös seosten pH-arvot mitattiin. Ne olivat 12 viikon kuluttua yhä noin 8,14.

Edellä olevasta taulukosta voidaan havaita, että esillä olevan keksinnön mukainen formulaatio sisälsi oleellisesti saman konsentraation vetyperoksidia vielä säilytysjakson lopussa kuin alussa. Suurin häviö oli yhä alle 4 %, joten seoksen teho pysyy oleellisesti muuttumattomana.

Esimerkit 2 - 4

Näissä esimerkeissä valmistettiin lisää seoksia käyttämällä samaa stabilointiainetta ja menetelmää kuin mitä on kuvattu esimerkissä 1. Formulaatiot on annettu taulukossa 2. ADMAO tarkoittaa alkyylidimetyyliamiinioksidia ja NaBD tarkoittaa natriumboraattidekahydraattia.

Taulukko 2

Komponentti	Esimerkki 2	Esimerkki 3	Esimerkki 4
	paino-%	paino-%	paino-%
ADMAO -	0,75	0,15	-
Hajuste	0,08	0,04	-
Vetyperoksidi	10,62	10,62	10,62
Stabilointiaine	0,10	0,10	0,10
NaBD	0,50	0,50	0,50
NaOH	pH 8,5:aan	pH 8,5:aan	pH 8,5:aan
Pehmeä vesi	100:aan	100:aan	100:aan

Patenttivaatimukset

1. Säilytyskestävä seos, joka sopii käytettäväksi kotona yleiskäyttöisenä kotitalouksien valkaisu- ja desinfiointiaineena, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu oleellisesti vesipitoisesta alkalisesta liuoksesta, joka sisältää noin 1 - noin 10 paino-% vetyperoksidia, vähintään 0,2 paino-% natriumtetraboraattidekahydraattina tuotua boraattipuskuria, alkalimetallihydroksidia määrän, joka riittää yhdessä boraattipuskurin kanssa antamaan pH-arvon välillä vähintään 7 - noin 9,5, sykloheksaani-1,2-diaminotetrakismetyleenifosfonihappoa tai sen vesiliukoista suolaa konsentraation, joka happona laskettuna on vähintään 150 ppm, ja valinnaisesti pinta-aktiivista ainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että stabilointiaineen konsentraatio on valittu väliltä 200 - 10000 ppm.

3. Jomman kumman edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että boraattipuskurin konsentraatio on noin 0,4 - noin 0,6 paino-% laskettuna dinatriumtetraboraattidekahydraattina.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sen pH on noin 7,5 - noin 8,5.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 0,25 paino-% pinta-aktiivista ainetta.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää amiinioksidi-pinta-aktiivista ainetta.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen seos, t u n n e t t u

siitä, että amiinioksidi sisältää suoran C10 - C16 alkyyli- ja kaksi lyhytketjuista alkyylisubstituenttia.

8. Stabiloitu alkalinen vetyperoksidiseos oleellisesti kuten tässä yhteydessä on kuvattu esimerkkiin viitaten.

9. Menetelmä valmistaa vetyperoksidin stabiloitua vesipitoista alkalista liuosta, t u n n e t t u siitä, että vesiliuokseen, jossa on vähintään 0,2 paino-% dinatriumtetraboraattidekahydraattia, lisätään vetyperoksidia vähintään 3 paino-% konsentraatioon, kun mukana on stabilointiaineena vaikuttava määrä sykloheksaani-1,2-diaminotetrakismetyleenifosfonihappoa tai sen vesiliukoista suolaa, seos säädetään tarvittaessa pH-arvoon 8 - 9,5 lisäämällä alkalimetallihydroksidia ja lisätään joko ennen vetyperoksidia tai sen jälkeen 1 paino-% pinta-aktiivista ainetta.

10. Menetelmä valmistaa stabiloitua vesipitoista alkalista vetyperoksidiliuosta oleellisesti kuten on kuvaattu esimerkkiin viitaten.

11. Stabiloitu vesipitoinen alkalinen vetyperoksidiseos tai tällaisen seoksen valmistusmenetelmä oleellisesti kuten on kuvattu tässä yhteydessä viitaten mihin tahansa uuteen tunnusmerkkiin tai tunnusmerkkien uuteen yhdistelmään.