



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 119 560
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **84102561.2**

51 Int. Cl.³: **C 11 D 3/395, C 11 D 3/48,**
C 11 D 3/32, C 11 D 3/28

22 Anmeldetag: **09.03.84**

30 Priorität: **12.03.83 DE 3308850**

71 Anmelder: **Intermedicat GmbH, Gerliswilstrasse 45,**
CH-6020 Emmenbrücke (CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **26.09.84**
Patentblatt 84/39

72 Erfinder: **Schröder, Jürgen, Dr., Auf dem Rottheil 7,**
D-3509 Spangenberg (DE)
Erfinder: **Stabl, Harald, Kehrenbergstrasse 7,**
D-3501 Körle (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

74 Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al,**
Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-5000 Köln 1 (DE)

54 **Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel auf Hypohalitisbasis mit verbesserter Lagerstabilität.**

57 Die Erfindung betrifft wäßrige Lösungen von durch die Gruppierung -N-H enthaltende Verbindungen stabilisierten Hypohaliten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen pH-Wert >11 haben und ein Molverhältnis Hypohalit : N-H-Verbindung von $\leq 1,1$ aufweisen.

Die Erfindung betrifft außerdem Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige wäßrige Lösungen sowie übliche, für derartige Mittel erwünschte Hilfsstoffe wie Tenside, Komplexbildner, Schaumdepressoren, Korrosionsinhibitoren und/oder Builder enthalten.

EP 0 119 560 A2

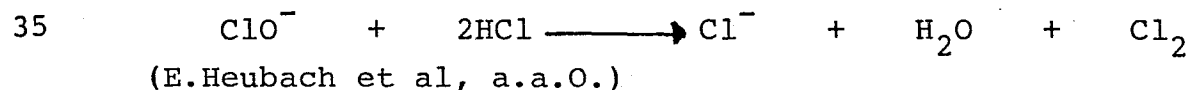
05

Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel auf
Hypohalitbasis mit verbesserter Lagerstabilität

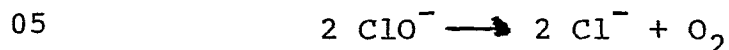
10 Hypohalite, bevorzugt Hypochlorite, sind seit langem
vielseitig eingesetzte Wirkstoffe in Bleich-, Reini-
gungs- und Desinfektionsmitteln.

15 In den sog. Chlorbleichlaugen, die vor allem in der
Papier- und Textilindustrie verwendet werden, bilden
Hypochlorite in Wasser Lösungen von hypochloriger
Säure, die ihre bleichende Wirkung durch Oxidation,
bevorzugt bei pH-Werten von 9 - 12, entfalten. Die
20 Bleichwirkung der Bleichlaugen steigt mit sinkendem
pH-Wert und steigender Temperatur. Die desinfizierende
Wirkung von Hypochloritlösungen beruht auf der Eigen-
schaft der hypochlorigen Säure, durch die Zellwände
der Bakterien diffundieren und damit ihre vitalen Be-
standteile abtöten zu können. Die desinfizierende Kraft
25 ist direkt proportional der Konzentration an HClO ,
also auch eine Funktion des pH-Wertes (E.Heubach,
G.Riess, H. Vogt, D. Bergner, Ullmann's Encyclopädie
d. techn. Chem., Bd. 8, 542 ff, Weinheim 1974).

30 Wichtigste Kenngröße zum Vergleich von hypochlorithal-
tigen Lösungen ist der Massengehalt (in %) an aktivem
oder wirksamem Chlor. Darunter versteht man diejenige
Menge an Chlor, die beim Zusatz von Salzsäure ent-
wickelt wird:



Ein gravierender Nachteil der Hypohalite, insbesondere des Hypochlorits, ist jedoch deren unbefriedigende Lagerstabilität. Sie zeigt sich bei vielen Handelsprodukten darin, daß sich die Hypochlorite unter Abspaltung von Sauerstoff nach folgender Gleichung zersetzen:



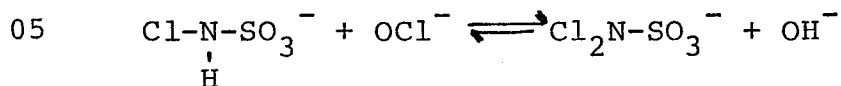
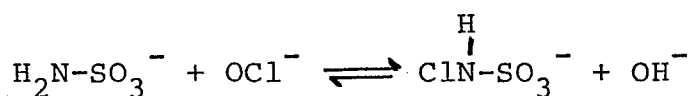
Durch die Zersetzung des Hypochlorits nimmt der wirksame Chlorgehalt ab.

10 Weiterhin ist es aufgrund der starken Oxidationswirkung der Hypochlorite besonders schwierig, Rezepturen für Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel zu finden, in denen stabile organische Tenside, Wasserhärtebinder und Builder in Gegenwart von Hypochlorit
15 vorliegen.

Daher gibt es bereits eine Vielzahl von Vorschlägen zur Verbesserung der Stabilität von Hypohalit-Lösungen sowie zur Auswahl von Tensiden, Wasserhärtebindern und
20 Buildern mit verbesserter Lagerstabilität gegenüber Hypochlorit.

In der US-PS 3 749 672 wird beispielsweise vorgeschlagen, N-H-Verbindungen in Gegenwart von Hypochlorit, Hypobromit, oder Hypiodit einzusetzen. Als
25 N-H-Verbindungen werden dabei Amide von Brönsted-Säuren sowie damit verwandte Verbindungen mit einer N-H-Bindung bezeichnet, wie z.B. Cyanamid, Ethylcarbamat, Harnstoff und seine Derivate sowie
30 Amide organischer Carbonsäuren, der Schwefel-, Phosphor- oder Borsäure. Diese N-H-Verbindungen setzen sich mit Hypohalogeniten zu N-Halogenverbindungen um, wobei Edukte und Produkte in einem pH-abhängigen Gleichgewicht miteinander stehen. Für das System
35 Amidosulfonat (als NH-Verbindung) und das Hypo-

chlorition werden beispielsweise folgende Reaktionsgleichungen genannt:



10 Das Gleichgewicht dieses Systems begünstigt die Bildung von N,N-Dichlorsulfamat; wird jedoch die Konzentration an freiem Hypochlorit verringert, z.B. durch deren bestimmungsgemässen Verbrauch, wird das Gleichgewicht wieder zu den Edukten verschoben.

15 Da sich das nach diesen Reaktionsgleichungen gebildete N,N-Dichlorsulfamat im stark alkalischen Medium (pH >11) unter Bildung von N₂, Sulfat und Chlorid zersetzt, die bei seiner Bildung freiwerdenden Hydroxidionen jedoch das Erreichen eines hohen pH-Wertes begünstigen, wird dem System ein Puffer zugesetzt, um den
20 pH-Wert in einem Bereich zwischen 4 und 11, bevorzugt zwischen 7 und 11, einzustellen.

Aus der US-PS 3 749 672 geht weiterhin hervor, daß die Stabilität der N,N-Dichlorsulfamat-Lösungen auch durch
25 das Molverhältnis zwischen Hypochlorit und N-H-Verbindung beeinflusst wird. Für das System Hypochlorit-Amidosulfonat wird angegeben, daß bei einem pH von 9,5 der Gehalt an aktivem Chlor nach einer Lagerung von 2 Wochen dann am größten ist, wenn das Molverhältnis
30 NaOCl/H₂NSO₃⁻ zwischen 2,05 und 3 liegt.

In der US-PS 4 201 687 ist der Einsatz von wässrigen Lösungen von Chlorimidodisulfat als Bleichmittel beschrieben. Im Vergleich zu Hypochlorit-Lösungen zeichnen sich diese Lösungen durch eine bessere Stabilität
35 aus. Insbesondere bei erhöhten Lagertemperaturen und

langen Lagerzeiten ist der Gehalt der Lösungen an aktivem Chlor für die Chlorimidodisulfat-Systeme deutlich höher. Auch hier ist die Stabilität der Lösungen pH-abhängig; um einen pH-Wert von etwa 10, bei dem der Gehalt an aktivem Chlor ein Maximum erreicht, einzuhalten, wird eine Pufferung der Lösungen auf pH-Werte zwischen 9 und 11 vorgeschlagen.

Die nach der US-PS 3 749 672 auf pH-Werte ≤ 11 begrenzte stabilisierende Wirkung von N-H-Verbindungen auf Hypohalit verbietet den Einsatz starker Alkalien wie KOH oder NaOH in größerer Menge, da sonst der pH-Wert von 11 schnell überschritten wird.

Andererseits ist gerade der Einsatz starker Alkalien in Reinigungsmitteln oft erwünscht. Es besteht daher ein großes Interesse daran, in stark alkalische Reinigungsmittel Hypohalit in lagerstabiler Form einzuarbeiten. Dabei muß eine Stabilität der Lösungen über längere Zeit auch dann gegeben sein, wenn ein pH-Wert von 11 überschritten wird. Aus wirtschaftlichen wie ökologischen Gründen sollte die zur Stabilisierung der Hypohalit-Lösungen erforderliche Menge an N-H-Verbindung möglichst niedrig gehalten werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß alkalische Lösungen von Hypohalit bei einem pH-Wert > 11 durch N-H-Verbindungen stabilisiert werden können, wenn das Molverhältnis Hypohalit : N-H-Verbindung $\leq 1,1$ ist.

Die Erfindung betrifft demgemäß wässrige Lösungen von durch die Gruppierung -N-H enthaltende Verbindungen stabilisierten Hypohaliten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen pH-Wert > 11 haben und ein Molverhältnis Hypohalit : N-H-Verbindung von $\leq 1,1$ aufweisen.

Die Erfindung betrifft außerdem Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige wässrige Lösungen neben üblichen, für diese Mittel erwünschten Hilfsstoffen wie Tensiden, Komplexbildnern, Schaumdepressoren, Korrosionsinhibitoren und/oder Buildern enthalten.

Die erfindungsgemässen wässrigen Lösungen enthalten Hypohalit in Form der Alkalisalze der unterchlorigen Säure. Als N-H-Verbindung werden die N-H-Gruppierung enthaltende Verbindungen aus der Gruppe Acetamid, N-Ethylacetamid, Acetanilid, Benzamid, Cyanamid, Dicyandiamid, Uron, Succinimid, Phthalimid, Ethylcarbamat, Harnstoff, N-Methylharnstoff, Acetylharnstoff, Thioharnstoff, Ethylallophanat, Biuret, 1,3-Dimethylbiuret, Methylphenylbiuret, Isocyanursäure, Barbitursäure, 6-Methyluracil, Melamin, 2-Pyrimidon, 2-Imidazolinon, Hydantoin, 5,5-Dimethylhydantoin, Pyrrol, Imidazolidin-2-on, 2-Pyrrolidon, Indol, Isothiazolin-1,1-dioxid, Azetidin-2-on, Sulfaminsäure, Sulfamid, p-Sulfamid-benzoesäure, 3-Sulfamid-phthalsäure, Benzolsulfonamid, p-Toluolsulfonamid, Methansulfonamid, Phenylsulfimid, Dimethylsulfinimin, Orthophosphoryltriamid, Pyrophosphoryltriamid, Phenylphosphoryl-bis-dimethylamid und Borsäureamid verwendet, wie sie in der US-PS 3 749 672 beschrieben wurden.

Zur Einstellung des gemäß der Erfindung erforderlichen pH-Wertes wird den Lösungen eine Alkaliverbindung, z.B. Natriumhydroxid zugesetzt.

Vergleicht man Lösungen dieser erfindungsgemässen Zusammensetzung mit entsprechenden Lösungen, die keine N-H-Verbindung zur Stabilisierung des Hypohalits enthalten, nach längerer Lagerzeit bei erhöhten Temperaturen, so weisen die erfindungsgemässen Lösungen in allen Fällen einen deutlich höheren Restgehalt an akti-

05 vom Chlor auf. In günstigen Fällen, z.B. bei einem Molverhältnis Hypohalit : N-H-Verbindung von 0,7 : 1, beträgt unter identischen Lagerbedingungen der Gehalt an aktivem Chlor 98,7 % des Ausgangsgehaltes, während in Lösungen ohne stabilisierende N-H-Verbindung der Gehalt auf weniger als 2/3 des ursprünglichen Wertes zurückgeht.

10 Auch bei Einsatz von Tensiden, Komplexbildnern, Schaumdepressoren und Buildern in alkalischen, wässrigen Desinfektions- und Reinigungslösungen ist der Gehalt an aktivem Chlor nach längerer Lagerzeit dann größer, wenn den Lösungen erfindungsgemäß N-H-Verbindungen zugesetzt werden und das Molverhältnis Hypohalit zu N-H-Verbindung $\leq 1,1$ ist.

15 So enthalten Hypochloritlösungen, denen Amidosulfonsäure als N-H-Verbindung in einem Molverhältnis Hypohalit : Amidosulfonsäure ≤ 1 zugesetzt wurde, in Gegenwart von Tensiden bzw. anderen Hilfsstoffen bei gleichen Lagerbedingungen einen Restgehalt an aktivem Chlor, der bis zu 50 % über dem Gehalt liegt, der in
20 Lösungen ohne N-H-Verbindungen gefunden wird. Zudem zeigen ausgesuchte Tenside eine verbesserte Hypohalitstabilität.

25 Als ein weiterer Vorteil der wässrigen Lösungen entsprechend der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist es anzusehen, daß sie eine deutlich verringerte Korrosionswirkung gegen Metalle zeigen. Diese Wirkung kann durch den gezielten Einsatz spezieller
30 Korrosionsinhibitoren weiter verringert werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

30,77 kg Natronbleichlauge mit einem Gehalt von 13 Gew.-% NaOCl wurden mit 50 kg Wasser versetzt, dann wurden 12 kg 50 %ige Natronlauge eingerührt. Jetzt wurden 6,13 kg Amidosulfonsäure-Na-Salz zugegeben und
05 unter Rühren gelöst. Dann wurden 1,1 kg einer handelsüblichen Lösung von Diphenyloxid-Disulfonat-Na-Salz (45 % Aktivgehalt) sowie 0,5 kg eines handelsüblichen Phosphorsäureesters von linearen Fettalkoholen in neutralisierter Form zugegeben und mit Wasser auf 100 kg aufgefüllt.
10

Das Molverhältnis Hypohalit : NH-Verbindung betrug in diesem Beispiel 1,04.

15 Die Bestimmung des Hypochlorit wurde nach dem in USP XX, S. 732 angegebenen Verfahren durch Umsetzung mit Iodid und Titrieren des entstandenen Iod mit Thiosulfat durchgeführt.

20 Dieser Ansatz hatte nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei Zimmertemperatur noch einen Gehalt von 91,5 % des Ausgangsgehaltes an aktivem Chlor.

Vergleichsbeispiel 1

25 Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik:

Es wurde ein Ansatz wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurden anstelle der 6,13 kg Amidosulfonsäure-Na-Salz die gleiche Menge Wasser zugesetzt. Dieser
30 Ansatz hatte nach 6 Monaten Lagerung bei Zimmertemperatur nur noch einen Aktivgehalt von 77 % des Ausgangswertes.

35

Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel für ein Molverhältnis Hypohalit
: NH-Verbindung außerhalb der Patentansprüche:

05 Es wird ein Ansatz wie in Beispiel 1 hergestellt, je-
doch werden anstelle von 6,13 kg Amidosulfonsäure-Na-
Salz nur 4,90 kg Amidosulfonsäure-Na-Salz zugesetzt.
Der Gewichtsausgleich erfolgt über die Wassermenge.
Das Molverhältnis Hypohalit : NH-Verbindung betrug
1,30. Dieser Ansatz ist derart instabil, daß nach
10 einer Lagerzeit von 24 Stunden bei 40°C nur noch 59 %
des Ausgangsgehaltes an aktivem Chlor vorhanden sind.

Beispiel 2

Anwendung der erfindungsgemässen Ansätze:

15 In klinischen Laboratorien fallen oftmals mit einge-
trocknetem Blut verkrustete Pipetten an, deren Reini-
gung ein erhebliches Problem darstellt.

20 Derartige Pipetten wurden nur 5 Minuten in eine 3 %ige
Lösung des Ansatzes nach Beispiel 1 getaucht; es waren
nach dieser Zeit alle Verkrustungen selbsttätig abge-
löst.

25 Beispiele zur mikrobiologischen Wirkung der
erfindungsgemässen Lösungen:

Beispiel 3

30 Bakterizide und fungizide Wirkung einer gemäß Beispiel
1 hergestellten Lösung im Suspensionsversuch.

Es wurden folgende Testkeime untersucht:

Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Klebs. pneumoniae	Pseudomonas aeruginosa
35 Proteus vulgaris	Candida albicans.

Die Untersuchungen wurden entsprechend den Richtlinien der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) durchgeführt. Die kürzeste geprüfte Einwirkungszeit betrug 2,5 Minuten.

05	Zeit (Min.) der Abtötung von						
	Konz. (%)	Staph. aureus	E. coli	Klebs. pneum.	Ps. aer.	Prot. vulg.	Cand. alb.
10	0,25	> 60	60	30	60	60	> 60
	0,5	30	5	5	5	5	15
	1,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	2,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Ergebnis: Bei einer Anwendungskonzentration von 1 %
konnten alle Testkeime innerhalb von 2,5
15 Minuten abgetötet werden.

Beispiel 4

Bakterizide und fungizide Wirkung einer gemäß Beispiel
1 hergestellten Lösung im Suspensionsversuch unter
20 Eiweißbelastung

Es wurden folgende Testkeime untersucht:

Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Klebs. pneumoniae	Pseudomonas aeruginosa
25 Proteus vulgaris	Candida albicans.

Die Untersuchungen wurden entsprechend den Richtlinien der DGHM durchgeführt. Als Eiweißbelastung wurde 20 %
30 Serum gewählt.

Zeit (Min.) der Abtötung von						
Konz. (%)	Staph. aureus	E. coli	Klebs. pneum.	Ps. aer.	Prot. vulg.	Cand. alb.
0,5	60	60	60	>60	>60	>60
1,0	30	2,5	2,5	2,5	2,5	30
05 2,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	5

Ergebnis: Durch die Anwesenheit von Eiweiß wurde die Wirksamkeit nicht wesentlich beeinträchtigt. Auch hier wurden die meisten Testkeime nach Einwirkungszeiten einer 1 %igen Lösung von 2,5 Minuten abgetötet.

Beispiel 5

Bestimmung der bakteriziden Wirkung einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Lösung im Keimträgertest.

Es wurden folgende Testkeime untersucht:

Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Klebs. pneumoniae	Pseudomonas aeruginosa
20 Proteus mirabilis	Candida albicans.

Die Untersuchungen wurden entsprechend den Richtlinien der DGHM an Batistläppchen durchgeführt.

Zeit (Min.) der Abtötung von						
Konz. (%)	Staph. aureus	E. coli	Klebs. pneum.	Ps. aer.	Prot. mirab..	Cand. alb.
0,5	60	60	30	60	60	>60
1,0	30	5	15	15	15	60
30 2,0	5	2,5	2,5	5	2,5	5
3,0	2,5	-	-	-	-	-

Auch im Keimträgerversuch mit Batistläppchen wurden die Testkeime durch eine 2 %ige Lösung, die entsprechend Beispiel 1 hergestellt worden war, innerhalb kurzer Einwirkungszeiten abgetötet.

05

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

- 05 1. Wässrige Lösungen von durch die Gruppierung -N-H
enthaltende Verbindungen stabilisierten Hypohaliten,
dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert >11
haben und ein Molverhältnis Hypohalit : N-H-Verbindung
von $\leq 1,1$ aufweisen.
- 10 2. Wässrige Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Hypohalit bevorzugt Hypochlorit ver-
wendet wird.
- 15 3. Wässrige Lösungen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die N-H-Verbindung ausgewählt ist
aus der Gruppe Acetamid, N-Ethylacetamid, Acetanilid,
Benzamid, Cyanamid, Dicyandiamid, Uron, Succinimid,
Phthalimid, Ethylcarbamat, Harnstoff, N-Methylharn-
stoff, Acetylharnstoff, Thioharnstoff, Ethylallopha-
nat, Biuret, 1,3-Dimethylbiuret, Methylphenylbiuret,
20 Isocyanursäure, Barbitursäure, 6-Methyluracil, Mela-
min, 2-Pyrimidon, 2-Imidazolinon, Hydantoin, 5,5-Di-
methylhydantoin, Pyrrol, Imidazolidin-2-on, 2-Pyrroli-
don, Indol, Isothiazolin-1,1-dioxid, Azetidin-2-on,
Sulfaminsäure, Sulfamid, p-Sulfamid-benzoesäure, 3-Sulf-
amid-phthalsäure, Benzolsulfonamid, p-Toluolsulfon-
25 amid, Methansulfonamid, Phenylsulfimid,
Dimethylsulfinimin, Orthophosphoryltri amid,
Pyrophosphoryltri amid, Phenylphosphoryl-bis-di-
methylamid und Borsäureamid.
- 30 4. Wässrige Lösungen nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch
gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert >11 , bevorzugt
 >13 haben.

5. Wässrige Lösungen nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Hypohalit : N-H-Verbindung 1,04 bis 0,70 : 1 ist.

05 6. Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel,
enthaltend wässrige Lösungen nach Ansprüchen 1 - 5
sowie übliche, für derartige Mittel erwünschte
Hilfsstoffe wie Tenside, Komplexbildner,
Schaumdepressoren, Korrosionsinhibitoren und/oder
Builder.

10

15

20

25

30

35