



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 291 576 A5

5(51) C 11 D 9/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 11 D / 337 259 0 (22) 23.01.90 (44) 04.07.91

- (71) Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE
(72) Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Wigert, Heinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Naumann, Jutta; Renner, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwotzer, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Biol.; Bartsch, Ekkehard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Trautner, Kurt, Dip.-Chem.; Ueberschär, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Naumann, Siegrun, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
(73) Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, Referenzlaboratorium für Desinfektion, O - 9935 Markneukirchen; VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt, O - 9010 Chemnitz; VEB domal stadtilm, O - 5217 Stadtilm, DE
(74) siehe (71)

(54) Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung

(55) Flüssigwaschmittel; hygienische Wirkung; N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-1,3,5-triazin; quartäre Ammoniumverbindungen; acetalartige Verbindungen; Formaldehyd; Ethanolamin; Mono- oder Dialdehyde
(57) Die Erfindung betrifft neue Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung, die sich besonders auszeichnen durch hohe Waschleistungen, gute antimikrobielle Wirkung und hohe Anwenderfreundlichkeit. Die neuen Waschmittel enthalten neben üblichen waschmitteltypischen Roh- und Hilfsstoffen N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, gegebenenfalls quartäre Ammoniumverbindungen und als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie, wasserlösliche und lagerstabile acetalartige Verbindungen, die durch Umsetzung von 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden hergestellt werden.

Patentansprüche:

1. Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung, in denen neben üblichen waschmitteltypischen Roh- und Hilfsstoffen, N,N,N-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-1,3,5-triazin und gegebenenfalls quartäre Ammoniumverbindungen enthalten sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie, wasserlösliche und lagerstabile acetalartige Verbindungen enthalten, die durch Umsetzung von 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden mit einem Äquivalenzverhältnis der OH-Gruppen zu den Aldehydgruppen von 10:1 bis 9 hergestellt werden.
2. Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Umsetzung als aliphatische oder aromatische Mono- oder Dialdehyde vorzugsweise Glutaraldehyd eingesetzt wird.
3. Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die wasserlöslichen Zusätze einen pH-Wert von 7 bis 13, vorzugsweise 7 bis 10, besitzen.
4. Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das N,N,N-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin und die acetalartigen Verbindungen im Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 20:1 enthalten sind.
5. Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die quartären Ammoniumverbindungen, vorzugsweise Methalconiumchlorid bzw. Benzalkoniumchlorid, in Konzentrationen von 3 bis 10 Masseanteilen in % im Gesamtwirkstoffgemisch enthalten sein können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Flüssigwaschmittel mit hygienischer Wirkung für die Hand- und Maschinenwäsche, die auch für die hygienische Flächenreinigung im Haushalt und für gewerbliche Zwecke eingesetzt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Flüssige, hygienisch wirkende Wasch- und Reinigungsmittel besitzen grundsätzliche Vorteile gegenüber pulverförmigen Produkten hinsichtlich Lagerung, Dosierung, Steuerung der Wasch- und Reinigungsprozesse, Arbeitsmöglichkeiten in geschlossenen Systemen und der Automatisierungsmöglichkeiten bei hoher verfahrenstechnischer Sicherheit. Aus diesen Gründen erhöht sich der Anteil von Flüssigprodukten trotz erhöhter Transportkosten (Wassergehalt). Insbesondere im niedrigen Temperaturbereich bis 60°C ist eine hygienische (keimreduzierende) Wirkung von solchen Produkten wünschenswert, die bisher nur ungenügend realisiert werden konnte.

Das gilt besonders für die Wäsche von Textilsortimenten, die für eine Wäsche über 60°C nicht geeignet sind sowie für die schnelle Wäsche auf Reisen und ähnlichen Umständen.

Solche Wirkungen konnten bisher in befriedigendem Umfang nur von pulverförmigen Produkten durch getrennte Zusätze antimikrobiell wirksamer Stoffe oder Stoffgemische zu aufgelösten bzw. flüssigen Produkten erreicht werden.

Für die Herstellung von Flüssigprodukten sind bekannte antimikrobielle Wirkstoffe wie quartäre Ammoniumverbindungen Phenole, Aldehyde, Alkohole, Sauerstoff- oder Chlorabspalter aus verschiedensten Gründen ungeeignet. Sie sind entweder unverträglich, zu instabil, zu wenig löslich, zu toxisch, allergisierend und/oder besitzen zu geringe antimikrobielle Wirkung in vertretbaren Konzentrationen.

Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Aminoalkoholen, insbesondere N,N',N"-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-1,3,5-triazin (HHT), wird als ein geeigneter Wirkstoff für solche Produkte in der DE-OS 2047574 beansprucht. Sie erfordern jedoch Konzentrationen bis zu 35% in den Produkten, wobei dadurch die Wasch- und Reinigungswirkung herabgesetzt wird. Außerdem besitzt HHT toxikologische Nachteile.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Auffinden von Flüssigwaschmittel für den Niedrigtemperaturbereich von 30–60°C mit hygienischer Wirkung und hoher Anwenderfreundlichkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Auffindung von hygienischen Flüssigwaschmitteln, die sich effektiv herstellen lassen und frei von Aldehyden, Phenolen und Oxidationsmitteln sind.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst, indem in den neuen hygienischen Flüssigwaschmitteln neben üblichen waschmitteltypischen Roh- und Hilfsstoffen und N,N',N"-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-1,3,5-triazin (im folgenden als HHT

bezeichnet) und gegebenenfalls weiteren bekannten Mikrobiziden als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie acetalartige Verbindungen (Ethanolaminacetale, im folgenden als EA-Acetale bezeichnet) eingesetzt werden, die durch Umsetzung von HHT bzw. äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden in Äquivalenzverhältnissen der OH-Gruppen im HHT zu den Aldehydgruppen in den aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden von 10:1–9 hergestellt werden und die durch Zugabe von Säuren auf pH-Werte von vorzugsweise 7–10 eingestellt werden können.

Als Aldehyde eignen sich Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Trichloracetaldehyd, Glyoxal, 2-Ethylhexanal, Glutardialdehyd u. a. m. Glutardialdehyd ist besonders zu empfehlen. Die erfindungsgemäßen EA-Acetale sind neutralisiert und alkalisch stabile, wasserlösliche, gering toxische, gut hautverträgliche, wenig korrosive Verbindungen, die nur geringen Eigengeruch aufweisen. Sie besitzen gute bakterizide, fungizide und virizide Eigenschaften. Zur Neutralisation eignen sich organische Säuren wie z. B. Ameisensäure und Essigsäure, aber auch anorganische wie z. B. Salz- oder Schwefelsäure. Aldehydgruppen sind analytisch nicht erfassbar. In den neuen hygienischen Flüssigwaschmitteln können die EA-Acetale z. B. mit mikrobizid wirksamen quartären Ammoniumverbindungen wie z. B. Dimethylbenzylalkyl (C₁₁–C₁₄) ammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid, C₄) oder Dimethylbenzylacetamidododezylammoniumchlorid (Methalkoniumchlorid, Quartolan) und HHT in Gewichtsverhältnissen von 0,5–20:1:0,1–10 kombiniert sein. Daneben können übliche galenische Hilfsstoffe wie Parfümole, Tenside u. a. m. enthalten sein. Die neuen Flüssigwaschmittel enthalten vorwiegend 5–15% Wirkstoffe. Neben guter Waschwirkung wird ausreichende hygienische Wirkung beim Waschvorgang bei Konzentration von normalerweise 5–10g/l Flüssigwaschmittel in der Waschflotte im Temperaturbereich ab 30°C, besonders bei 40–60°C erzielt. Die erfindungsgemäßen Waschmittel sind entsprechend der guten Hautverträglichkeit der verwendeten neuen Wirkstoffe besonders anwenderfreundlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Vergleichsmuster und Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel

Die Prüfungen von Vergleichswirkstoffen und erfindungsgemäßen neuen Wirkstoffen erfolgte in folgenden Rahmenrezepturen

Komponenten	Ma.-% in Rezeptur	
	1	2
Alkylphenoloxethylat (9 EO-Einheiten)	6,0	–
Fettalkoholoxethylat (8 EO-Einheiten)	12,0	–
Natriumdodecylbenzensulfonat	–	20,0
Seifen (C ₁₈ –C ₂₂ -Fettsäuresalze)	–	19,3
Natriumpolymetaphosphat	4,5	4,3
Harnstoff	5,0	3,0
Ethanol	–	5,0
Wirkstoffe, Wasser, Parfüme, Farbstoffe, optische Aufheller, Entschäumer	ad 100,0	ad 100,0

In diese Rahmenrezepturen wurden die zu prüfenden Wirkstoffe eingearbeitet. Als Vergleichsmuster wurde HHT (V1) verwendet. In den folgenden Tabellen wurden folgende Abkürzungen für Komponenten der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel verwendet:

Aldehyde: A	
Glutardialdehyd	AG
Butyraldehyd	AB
Isobutyraldehyd	AI
Trichloracetaldehyd	AT
Glyoxal	AGL
2-Ethylhexen-2-al	AH
Säuren:	
Ameisensäure	SA
Essigsäure	SE
Schwefelsäure	SO
Salzsäure	SH
Quaternäre Ammoniumverbindungen:	
Methalkoniumchlorid	QM
Benzalkoniumchlorid	QB

Tabelle 1
Erfindungsgemäße Wirkstoffe für hygienische Flüssigwaschmittel

Lfd. Nr.	Komponenten EA-Acetale		Gewichtsverhältnisse		Neutralisation	
	Aldehyde	Verhältnis OH- zu Aldehydgruppen	EA-Acetal:HHT:Quat	Säure	pH-Wert	
E 1	AG	10:3	3:1:0	SE	7,5	
E 2	AG	10:3	2:1:0,5	SE	8,5	
E 3	AG	10:5	20:1:0	SO	8,0	
E 4	AG	10:9	10:1:2	SE	8,5	
E 5	AG	10:9	35:1:0	SE	7,5	
E 6	AB	10:3	3:1:0	SE	7,5	
E 7	AI	10:1	6:1:0	SO	7,0	
E 8	AT	10:4	5:1:0	SE	10,0	
E 9	AGL	10:1	35:1:0	SE	7,5	
E 10	AH	10:4	4:1:1	SE	7,0	

Tabelle 2
Vergleichsmuster (V) und erfindungsgemäße Flüssigwaschmittel (EW)

Lfd. Nr.	Wirkstoff	% Wirkstoff	Rezeptur
V 1	HHT	10	1
(bekannt)			
V 2	HHT	5	2
(bekannt)			
EW 1	E 1	10	1
EW 2	E 2	15	2
EW 3	E 3	5	1
EW 4	E 4	10	2
EW 5	E 5	8	1
EW 6	E 6	10	2
EW 7	E 7	5	1
EW 8	E 8	8	2
EW 9	E 9	12	1
EW 10	E 10	10	2

Beispiel 2
Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit von Flüssigwaschmitteln

Methode

Die Testung der antimikrobiellen Wirksamkeit hygienischer Waschmittel erfolgte nach dem Prinzip der Testung von Desinfektionswaschverfahren. Das für diese Verfahren bewährte Testmodell wurde zu einer geeigneten praxisanalogen Testmethode variiert. Als Testkeime gelangten die folgenden Mikroorganismen zum Einsatz:

- Staphylococcus aureus (1)
- Escherichia coli (2)
- Pseudomonas aeruginosa (3)

Die Vorbereitung der Testkeime erfolgte über jeweils 3 Passagen auf Nähragar, je Passage 24 Std. bei 37°C.

Als Keimträger dienten sterile Leinenläppchen in den Größen 1 cm x 1 cm sowie 5 cm x 5 cm. Die Kontamination der Keimträger geschieht gemäß der folgenden Schritte:

- In Kollerschalen werden geeignete feste Nährmedien mit 16stündigen Bouillonkulturen der Testkeime beimpft und anschließend 18 Stunden bei 37°C bebrütet.
- Danach werden die Kollerschalen mit jeweils 100 ml steriler Magermilch abgespült.

In diese abgeschwemmte Keimsuspension werden die Keimträger für 15 min eingelegt und anschließend über Nacht bei Zimmertemperatur angetrocknet.

Die so vorbereiteten Keimträger werden der Wäsche mit hygienischen Waschmitteln ausgesetzt. Die praxisorientierte Versuchsanordnung besteht aus einem thermoregulierbaren Mehrhals-Schliffkolben, in dem die erforderliche Bewegung des Waschgutes mit Hilfe eines Rührwerkes gesichert ist. Durch entsprechende sterile Zusatzvorrichtungen wird gewährleistet, daß eine kontaminationsverhindernde Beschickung der Waschlösung mit den Keimträgern möglich ist. Das gilt gleichermaßen für die Entnahme der Proben nach der hygienischen Waschbehandlung, wodurch Fehlergebnisse zu vermeiden sind. Nach dem hygienischen Waschvorgang (30 min bei 30°C) werden die Testläppchen unter sterilen Bedingungen entnommen und 2mal mit sterilem Wasser gespült, wobei dem ersten Spülwasser 0,5% Cystein als Inaktivatorsubstanz zugesetzt wurde.

Die kleinen Testläppchen werden sodann in 10 ml Nährbouillon eingelegt und für 5 Tage bei 37°C bebrütet. Die Testläppchen der Größe 5 cm x 5 cm werden auf geeignete feste Nährmedien aufgelegt, dort für 2 Std. belassen und anschließend entfernt. Die Nährmedien werden 5 Tage bei 37°C bebrütet. Den Nährmedien werden spezifische Inaktivatoren zugesetzt.

Ausgewertet wird sowohl quantitativ durch Auszählen der gewachsenen Kolonien (große Testläppchen) bzw. durch Anlegen von Zählplatten (Ausspateln von 0,1 und 1 ml der flüssigen Nährmedien – kleine Testläppchen) wie auch qualitativ durch Feststellen des Bewuchses der Nährmedien.
Als Kontrolle dienten kontaminierte Keimträger, die nicht der Behandlung in hygienischen Waschverfahren ausgesetzt waren.

Ergebnisse

Die Bewertung der keimzahlreduzierenden Waschleistung erfolgte nach folgendem Schema:

- 3 = sehr gute keimzahlreduzierende Wirkung
- 2 = ausreichende keimzahlreduzierende Wirkung
- 1 = schwache keimzahlreduzierende Wirkung
- 0 = keine keimzahlreduzierende Wirkung

Die Ergebnisse der Prüfungen bei 30, 40, 50 und 60°C sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3

Bonitur der Wirkung gegen Testkeime 1–3 bei °C

Waschmittel gemäß Tab. 2	Konz. g/l	30°C			40°C			50°C			60°C		
		(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
V1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
V1	10	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2
V2	5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1
V2	10	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1
E1	5	0	1	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3
E1	10	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
E2	5	0	1	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3
E2	10	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
E3	5	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3
E3	10	1	2	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3
E4	5	0	1	1	2	2	2	3	2	3	3	3	3
E4	10	1	2	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3
E5	5	0	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3
E5	10	1	1	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3
E6	10	1	1	1	2	3	2	3	3	3	3	3	3
E7	10	1	1	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3
E8	10	1	1	1	2	2	3	2	3	2	3	3	3
E9	10	0	1	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3
E10	10	0	1	1	1	2	3	3	3	3	3	3	3

Beispiel 3

Prüfung des Waschvermögens

Die Prüfung des Waschvermögens von Mustern gemäß Beispiel 1, Tabelle 2 erfolgte im Vergleich zu im Handel befindlichen flüssigen Feinwaschmitteln (F1, F2).

Methodik der Laborwaschtüftung

- Laborwaschgerät: Linitest
- Waschmitteleinsatz: 5g/l
- Waschzeit: 30min
- Wasser: 10° dH künstlich aufgehärtet
- Testanschmutzung: Baumwolle/Polyester
- Waschtemperatur: 40°C

Die Ergebnisse werden in % Waschvermögen ermittelt. Sie sind in Tabelle 4 zusammengefaßt dargestellt.

Tabelle 4

Muster	Waschvermögen (in %)
F1 (bekannt)	80
F2 (bekannt)	71
V1 (bekannt)	80
V2 (bekannt)	74
EW1	79
EW2	79
EW3	83
EW4	81
EW5	80
EW6	78
EW7	77
EW8	76
EW9	74
EW10	75