

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2010 (03.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/060652 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 59/16 (2006.01) A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/08 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/008582

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Dezember 2009 (02.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 063 093.4
24. Dezember 2008 (24.12.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD**
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FALK, UWE**
[DE/DE]; Lönsstr. 8, 63486 Bruchköbel (DE).

(74) Anwälte: **MIKULECKY, Klaus** et al.; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-
Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— auf Antrag des Anmelders, vor Ablauf der nach Artikel 21
Absatz 2 Buchstabe a geltenden Frist

(54) Title: ANTIMICROBIAL COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : ANTIMIKROBIELLE ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a composition: containing a) silver and/or one or more silver compounds with the proviso
that the compositions are free of formaldehyde and b) one or more biocidal active substances chosen from the isothiazoline family.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend a) Silber und/oder eine oder mehrere
Silberverbindung/en, mit der Maßgabe, dass die Zusammensetzungen frei von Formaldehyd sind, und b) eine oder mehrere biozi-
de Wirksubstanz / en aus der Gruppe der Isothiazoline.



WO 2010/060652 A1

Beschreibung

Antimikrobielle Zusammensetzungen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft formaldehydfreie antimikrobielle Zusammensetzungen, enthaltend Silber in Form von metallischem Silber oder als Silberverbindung/en und mindestens eine weitere biozide Wirksubstanz, ausgewählt aus der Substanzklasse der Isothiazoline und deren Verwendung als Konservierungs- und Desinfektionsmittel.

10

Biozide kommen in unterschiedlichsten Anwendungsgebieten zum Einsatz, um das Wachstum von Mikroorganismen zu kontrollieren oder zu verhindern, und damit die Konservierung von Produkten und Materialien zu gewährleisten. Sie finden Anwendung in der Baustoff-, Textil-, Leder-, Papier-, Elektro- und

- 15 Lebensmittelindustrie, aber auch in der Kosmetik, und Agrarwirtschaft. Ebenso werden biozide Wirksubstanzen zur Konservierung in Farben und Klebemitteln, Wasser-in-Öl Emulsionen und Schmierstoffen oder zur Oberflächenbehandlung eingesetzt. Um ein breites Wirkungsspektrum der Konservierungsmittel gegenüber so unterschiedlichen Mikroorganismen, wie Bakterien, Pilzen und
- 20 Schimmelpilzen zu erzielen, werden meist Kombinationsprodukte aus mehreren bioziden Wirksubstanzen eingesetzt.

- Die antimikrobielle Wirkung von Silber und Silbersalzen ist lange bekannt und wird für die antibakterielle Ausrüstung medizinischer Geräte und Hilfsmittel, aber auch
- 25 zur Herstellung keimresistenter Oberflächen und Textilien genutzt.

- Stand der Technik ist, antimikrobiell wirkende Metalle oder Metallverbindungen auf ein Trägermaterial zu adsorbieren um ein langsames Freisetzen von Silber bzw. Silberionen zu erzielen und eine lang anhaltende antimikrobielle Wirkung zu
- 30 erreichen.

In EP-A-0 116 865 werden Metallverbindungen auf Zeolithe aufgebracht und in Polymere eingearbeitet. EP-A-0 190 504 offenbart antimikrobielle

Zusammensetzungen, enthaltend metallisches Silber, adsorbiert auf hydratisierbare oder hydratisierte Oxide.

5 In EP-A-0 251 783 und EP-A-0 734 651 werden Silberverbindungen beschrieben, die auf wasserunlösliche, nicht hydratisierte oder hydrolysierbare Oxide aufgebracht werden und gute bakterizide und fungizide Wirkung zeigen. Gemäß US-A-6 641 829, US-A-6 461 386, US-A-6 454 813 und US-A-6 444 726 werden diese geträgerten Silberverbindungen zur Ausrüstung von Textilien mit einer antimikrobiellen Wirksubstanz, zur Konservierung von Kosmetika oder auch zur
10 Konservierung von Wasser basierenden Polymeremulsionen genutzt.

Die im Stand der Technik genannten silberhaltigen Zusammensetzungen erfüllen nicht hinreichend eine spontane und zugleich eine lang anhaltende antimikrobielle Wirkung in einer Umgebung, die das Wachstum von Mikroorganismen begünstigt
15 und verlieren in aggressiver Umgebung ihre Wirkung. Ein weiteres Problem ist die Instabilität von Silberverbindungen, die unter Lichteinfluss innerhalb von Minuten zu einer Dunkelfärbung der Produkte führt.

Um ein breiteres Wirkspektrum zu erzielen sind Kombinationsprodukte aus
20 mehreren bioziden Wirksubstanzen erforderlich.

In WO-A-01/00021 wird beschrieben, dass die biozide Wirkung von Pyrrhion oder von Pyrrhionkomplexen durch Silber-, Kupfer- oder Zinksalze verbessert werden kann. In der Schrift kommen AgCl und Ag₂O zum Einsatz. Angaben zur Stabilität
25 der bioziden Mittel, auch bezüglich der Farbstabilität sind nicht zu finden.

In EP-A-1 382 248 wird offenbart, dass sich biozide Wirkstoffe aus der Gruppe der Haloalkynyle, beispielsweise 3-Jodo-2-propynylcarbamate in Gegenwart von Metallionen, beispielsweise Silberionen zersetzen. Diese Zersetzungsreaktion
30 können durch Zugabe von Aminen verhindert oder reduziert werden kann. Die Gegenwart von Aminen ist jedoch in vielen Anwendungen unerwünscht. Außerdem reagieren aminische Komponenten wie z. B. Triazine mit Silber zu farbigen Komplexen und sind damit für viele Anwendungen unbrauchbar.

Formaldehyd ist ein günstiges Konservierungsmittel für fast alle Einsatzbereiche in der Industrie. Kombiniert mit anderen Konservierungsmitteln finden Formaldehyd oder Formaldehyd freisetzende Produkte breiten Einsatz in der Konservierung industrieller Produkte. Durch eine neue Verordnung in Frankreich wird der Einsatz von Formaldehyd und Formaldehyd freisetzenden Stoffen in Konservierungsmitteln jedoch deutlich eingeschränkt. Viele Konservierungsmittel verlieren durch den Verzicht auf Formaldehyd und Formaldehyd freisetzenden Verbindungen ihre bioziden Effekte. Eine Erhöhung der Einsatzkonzentration ihrer anderen Bestandteile ist durch weitere Restriktionen, wie etwa der Kennzeichnungspflicht ab einem Gehalt an CMIT von 15 ppm für die Kombination CMIT/MIT ebenfalls nicht möglich oder unwirtschaftlich. Deshalb ist ein Ersatzprodukt für das Formaldehyd in Konservierungsmitteln zu finden, oder auch ein Konservierungsmittel, welches alleine einen ausreichenden Schutz der industriellen Formulierungen gegen mikrobiellen Befall bietet.

Es ist bisher nicht hinreichend gelungen, antimikrobielle Zusammensetzungen bereit zu stellen, die sowohl eine ausreichende spontane Wirkung entfalten, um das Wachstum von Mikroorganismen zu verhindern und gleichzeitig über lange Zeiträume hinweg durch langsames Freisetzen toxikologisch und ökotoxikologisch verträglicher Mengen an Wirksubstanz/en, antimikrobiell wirksam sind.

Um ein möglichst breites Wirkungsspektrum der antimikrobiellen Zusammensetzungen gegenüber so unterschiedlichen Mikroorganismen wie Bakterien, Pilzen, Schimmelpilzen, Algen und Hefe, mit einer guten Kurzzeit- und Langzeitwirkung zu erzielen, sind Kombinationsprodukte aus antimikrobiellen Wirksubstanzen gesucht. Gefordert werden zudem antimikrobielle Zusammensetzungen, die bereits bei sehr geringen Einsatzkonzentrationen ihre Wirkung spontan und anhaltend entfalten toxikologisch und ökotoxikologisch unbedenklich sind und über lange Zeiträume hinweg farbstabil sind.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung war es daher, antimikrobielle Zusammensetzungen bereit zu stellen, die gegenüber Mikroorganismen aus der Gruppe der Bakterien, Schimmelpilze, Algen und Hefen wirksam sind, in einem breiten Temperaturbereich bei langen Lagerzeiten stabil sind, in sehr geringen Konzentrationen gut in Formulierungen und Erzeugnisse eingearbeitet werden können, in den Endprodukten keine Farbveränderungen, insbesondere unter Lichteinfluss zeigen und toxikologisch und ökotoxikologisch verträglich sind. Die Zusammensetzungen sollen insbesondere formaldehydfrei sein.

- 10 Überraschend wurde nun gefunden, dass Silber in Form von metallischem Silber, Silberverbindungen oder auf Trägermaterialien adsorbiertem Silber bzw. Silberverbindungen in formaldehydfreier Umgebung die bakterizide und die fungizide Wirkung von Isothiazolinen synergistisch verstärkt, so dass die Einsatzkonzentrationen beider Wirksubstanzen reduziert werden können. Die
- 15 Zusammensetzungen, enthaltend Silber oder eine oder mehrere Silberverbindung/en auf einem Träger und mindestens eine weitere antimikrobielle Wirksubstanz aus der Gruppe der Isothiazoline zeichnen sich durch eine hohe, spontane und auch lang andauernde Effizienz gegenüber Bakterien und Pilzen aus.

20

Gegenstand der Erfindung sind daher antimikrobielle Zusammensetzungen, enthaltend

- a) Silber und/oder eine oder mehrere Silberverbindung/en,

25

mit der Maßgabe, dass die Zusammensetzungen frei von Formaldehyd sind.

In bevorzugter Ausführungsform enthalten die antimikrobiellen Zusammensetzungen darüber hinaus

30

- b) eine oder mehrere biozide Wirksubstanz/en aus der Gruppe der Isothiazoline.

Erfindungsgemäß zum Einsatz kommen metallisches Silber, bevorzugt in Form von Nanopartikeln mit Teilchengrößen < 100 nm, besonders bevorzugt < 50 nm oder aber in Form von Silberverbindungen. Als Silberverbindungen kommen Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid, Silbernitrat, Ag_3PO_4 , Ag_2SO_4 , Ag_2CO_3 , Silbercitrat, Silberstearat, Silberacetat, Silberlactat, Silbersalicylat, Silberoxid (Silberhydroxid), bevorzugt Silberchlorid, Silbercitrat und Silbernitrat zum Einsatz.

Freiheit von Formaldehyd bedeutet für die vorliegende Erfindung, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise weniger als 10 ppm, insbesondere weniger als 5 ppm, speziell weniger als 1 ppm Formaldehyd enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Silber oder ist die Silberverbindung auf einem wasserunlöslichen, inerten, nicht hydratisierbaren oder nicht hydratisierten, oxidischen Trägerstoff adsorbiert, und das Silber und/oder die Silberverbindung/en, stets berechnet als elementares Silber, liegen, bezogen auf das Gewicht des Trägerstoffs, in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 75 Gew.-% vor.

Der bevorzugte Trägerstoff ist ausgewählt aus Titan-, Magnesium-, Aluminium-, Silicium-, Calcium- und Bariumoxid, Calciumhydroxyapatit, Kreide, natürliche gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, Calcium-Magnesium-Carbonate, Silicate, Schichtsilikate, Zeolithe, Tone oder Bentonite. Besonders bevorzugt ist der Trägerstoff Titanoxid, das in einer oder mehreren der kristallinen Formen Anatas, Rutil und Brookit vorliegt. In ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen können Mischungen aus den oben genannten Trägerstoffen zum Einsatz kommen.

Der Trägerstoff soll eine Teilchengröße von weniger als 25 μm aufweisen, bevorzugt von < 5 μm , besonders bevorzugt < 1 μm . In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat der Trägerstoff eine Teilchengröße < 120 nm, besonders bevorzugt < 5 nm, insbesondere < 25 nm.

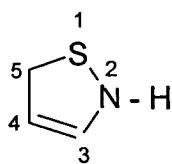
Der Gewichtsanteil von Silber oder der Silberverbindung, bezogen auf das Gewicht des Trägerstoffs liegt im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, berechnet als elementares Silber.

5

Die erfindungsgemäß eingesetzten geträgerten Silberverbindungen werden in der in EP-A-251 783 beschriebenen Weise hergestellt und sind auch als Handelsprodukte (JMAC[®] LP 10, JMAC[®] Composite PG, Clariant Produkte (Deutschland) GmbH) erhältlich. Geträgertes Silber lässt sich aus geträgerten Silberverbindungen durch Reduktion der Silberverbindungen zum Metall darstellen.

10

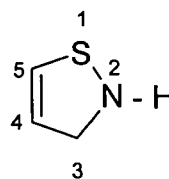
Unter Isothiazolinen (die im Folgenden ihre Derivate umfassen) versteht man Verbindungen gemäß der Formel (I) oder (II)



15

Formel (I)

oder



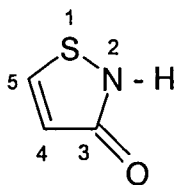
Formel (II)

sowie deren Derivate, die an den Positionen 2, 3, 4 und/oder 5 Substituenten tragen können. Solche Substituenten können beispielsweise lineare, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffgruppen, Halogenatome oder Carbonylgruppen sein. Als Kohlenwasserstoffgruppen sind C₁- bis C₁₂-Alkylgruppen, Phenylgruppen und kondensierte aromatische Systeme bevorzugt.

20

Weitere bevorzugte Derivate des Isothiazolins sind Isothiazolinone der Formel (III)

25



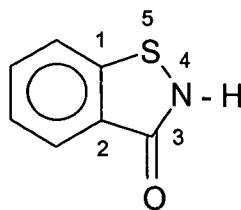
Formel (III)

welche Substituenten wie die oben beschriebenen Isothiazoline tragen können.

5 Isothiazoline mit biozider Wirksamkeit sind beispielsweise nicht-halogenierte Isothiazoline. Geeignete nicht-halogenierte Isothiazoline sind etwa 2-Methyl-3-isothiazolin, 2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on, 2-Ethyl-3-isothiazolin, 2-Propyl-3-isothiazolin, 2-Isopropyl-3-isothiazolin, 2-Butyl-3-isothiazolin (worin Butyl für n-Butyl, iso-Butyl oder tert-Butyl stehen kann), 2-n-Octyl-3-Isothiazolin, 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on oder 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder sein Alkali-, Erdalkali- oder
10 Ammoniumsalz.

Isothiazoline mit biozider Wirksamkeit sind beispielsweise halogenierte Isothiazoline. Geeignete halogenierte Isothiazoline sind etwa 5-Chloro-2-Methyl-3-Isothiazolin, 5-Chloro-2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on oder 4,5-Dichloro-2-(n-octyl)-4-isothiazolin-3-on.
15 isothiazolin-3-on.

Das bevorzugte Isothiazolin ist 1,2-Benzoisothiazolin-3-on gemäß der Formel (IV) und/oder sein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz, insbesondere sein Natrium- oder Kaliumsalz.



Formel (IV)

Der Gewichtsanteil an Isothiazolin in den erfindungsgemäßen antimikrobiellen
25 Zusammensetzungen beträgt 0,1 % bis 99 %, bevorzugt 1 % bis 50 %, besonders bevorzugt 2 % bis 20 %, der Gewichtsanteil an Silber bzw. Silberverbindung/en 0,01 % bis 50 %, bevorzugt 0,1 % bis 20 %, besonders bevorzugt 0,2 % bis 2 %.

Das Gewichtsverhältnis, in dem Silber oder die Silberverbindung a) und das Isothiazolin b) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegen, beträgt vorzugsweise a):b) = 100:1 bis 1:100, insbesondere a):b) = 10:1 bis 1:10, speziell a):b) = 3:1 bis 1:3. Auch hier wird eine eventuell vorhandene Silberverbindung als elementares Silber berechnet.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen können in fester Form als Pulver oder als Granulat oder auch in flüssiger Form, bevorzugt als wässrige, Dispersion, als Emulsion oder als Suspoemulsion dargeboten werden.

Die Zusammensetzungen sind weiß bis beige.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen in fester Form als Pulver, Granulate oder Pellets vor.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen in fester Form kann durch Mischen der beiden Komponenten Isothiazolin und Silber bzw. -verbindung bzw. geträgertes, Silber oder -verbindung, sowie gegebenenfalls Füllstoffe und Dispergiermittel in üblichen, chargenweise oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtungen, die in der Regel mit rotierenden Mischorganen ausgerüstet sind, erfolgen, beispielsweise in einem Pflugscharmischer. Je nach Wirksamkeit der Mischvorrichtung liegen die Mischzeiten für ein homogenes Gemisch im Allgemeinen zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten.

Die erfindungsgemäßen festen antimikrobiellen Zusammensetzungen enthalten zusätzlich gegebenenfalls Füllstoffe und Dispergiermittel.

Als Füllstoffe kommen Titan-, Magnesium-, Aluminium-, Silicium-, Calcium- und Bariumoxid, Calciumhydroxyapatit, Kreide, natürliche gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, Calcium-Magnesium-Carbonate, Silicate, Schichtsilikate, Zeolithe, Tone oder Bentonite in Frage.

Als Dispergiermittel kommen die weiter unten genannten Dispergiermittel in Betracht, wobei Polynaphthalinsulfonate, Naphthalinsulfonate, Alkylsulphosuccinate, insbesondere Natrium-dioctylsulfosuccinate bevorzugt sind.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen als Dispersion, insbesondere auf wässriger Basis vor.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt vorzugsweise, indem
10 Isothiazolin gegebenenfalls unter Zugabe eines Dispergiermittels in Wasser dispergiert wird und der Dispersion unter Rühren Silber oder eine oder mehrere Silberverbindungen oder geträgertes Silber und/oder eine geträgerte Silberverbindung zugefügt wird. Optional kann noch weiteres Dispergiermittel hinzugefügt werden. In einem weiteren Schritt kann die Dispersion vorzugsweise
15 in einer Perlmühle gemahlen und mit einem Verdickungsmittel die gewünschte Viskosität eingestellt werden. Wird Benzisothiazolin in Salzform eingesetzt, dann ist es vorteilhaft zunächst eine wässrige Dispersion aus Silber, -verbindung oder geträgertem Silber bzw. -verbindung herzustellen und dieser das Benzisothiazolinsalz zuzufügen.

20

Als Dispergiermittel können nichtionische, anionische und kationische Dispergiermittel eingesetzt werden.

Als Dispergiermittel geeignet sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol
25 Ethylenoxid und/oder bis zu 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; C₁₂-C₁₈-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten
30 Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-

hydroxystearat. Bevorzugte flüssige Fettsäureester sind PEG-10 Polyglyceryl-2-Laurate und Polyglyceryl-2-Sesquiisostearate.

- Des Weiteren geeignet sind ethoxylierte und nicht ethoxylierte mono-, di- oder
- 5 tri-Alkylphosphorsäureester und Alkylarylphosphorsäureester, beispielsweise, Isotridecylphosphorsäureester und deren Salze, Tri-sec-butylphenolphosphorsäureester und deren Salze und Tristyrylphenylphosphorsäureester und deren Salze.
- 10 Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus zwei oder mehreren dieser Substanzklassen. Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Rizinusöl
- 15 stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

- Als kationische Dispergiermittel kommen beispielsweise Di-(C₁₀-C₂₄)-Alkyl-
- 20 dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid und (C₂₀-C₂₂)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-
- 25 dimethylbenzylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise N-(C₁₂-C₁₆)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-isochinolinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-polyoylaminoformylmethyl-pyridiniumchlorid; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-methyl-
- 30 morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-ethylmorpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; (C₁₆-C₁₈)-Alkyl-pentaoxethylammonium-chlorid; Diisobutyl-phenoxyethoxyethyl-dimethylbenzylammonium-chlorid; Salze des N,N-Diethylamino-ethylstearylamids und -oleylamids mit

Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-methyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat, wobei Acyl vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht, in

5 Betracht.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden Polynaphthalinsulfonate, Naphthalinsulfonate, Alkylsulphosuccinate, insbesondere Dioctylsulphosuccinate wie beispielsweise Natriumdioctylsulphosuccinat eingesetzt. In Gegenwart dieser

10 Dispergiermittel wird erfindungsgemäß eine weitere Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erreicht.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen können, 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%

15 eines oder mehrerer Emulgatoren oder Dispergatoren, bezogen auf die fertigen antimikrobiellen Zusammensetzungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen in Form von Dispersionen können Lösungsmittel enthalten. In Betracht kommen Lösemittel aus

20 der Gruppe der

- Glykole, beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol

25

- endgruppenverschlossene Glykole, beispielsweise Monoethylenglykoldimethylether (Monoglyme), Diethylenglykoldimethylether (Diglyme), Triethylenglykoldimethylether (Triglyme), Triethylenglykoldiethylether, Tetraethylenglykoldimethylether und Tetraethylenglykoldiethylether,

30 Propylenglykolphenylether, Polyethylenglykoldibutylether; Polyethylenglykoldiallylether; Polyethylenglykolallylmethylether; Polyalkylenglykole; Polyalkylenglykolallylmethylether,

- Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Methoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2-(2-Butoxyethoxyl)ethanol, Phenoxyethanol, 2-(2-Butoxyethoxyl)ethanol, 3-Methoxybutanol, 1-Methoxy-2-propanol, sec-Butylalkohol, tert-Butylalkohol, 5 iso-Butylalkohol, 2-Ethylhexanol, 2-Propoxyethanol, Benzylalkohol, Phenethylalkohol, 1,2,6-Hexantriol,
- Alkane, beispielsweise, Pentan, Hexan, Heptan,
- 10 - chlorierten Alkane, beispielsweise Methylenchlorid, Ethylendichlorid;
- Aromaten, beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol;
- Nitrile, beispielsweise Acetonitril;
- 15 - Amide, beispielsweise Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid;
- Ketone, beispielsweise Aceton, Ethylmethylketon, Methylisobutylketon, 20 Methylisobutylketon, Methylamylketon, Methylisoamylketon, 2-Butanon,
- Ether, beispielsweise Isopropylether,
- Acetate, beispielsweise Ethylacetat, Propylacetat, i-Propylacetat, Butylacetat, 25 i-Butylacetat, 2-Methoxyethylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Ethylenglykoldiacetat,
- Lactate, beispielsweise Methyllactat, Ethyllactat,
- 30 - Phosphate, beispielsweise Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumhexafluorophosphat, Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumtetrafluorophosphat,
- Amine, beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin,

- Polyole, beispielsweise Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6 Hexandiol,

- 5 sowie ferner Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Dimethylsulfoxid, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Cyclohexanon und/oder Wasser.

Erfindungsgemäß können die bioziden Zusammensetzungen bis zu 60 Gew.-%, 10 bevorzugt 40 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer der oben genannten Lösungsmittel enthalten.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen können in einer bevorzugten Ausführungsform neben Silber in Form von metallischem Silber, einer 15 Silberverbindung oder geträgertem Silber bzw. -verbindung und mindestens einem Isothiazolin eine oder mehrere weitere biozide Wirksubstanz/en enthalten.

Bevorzugte weitere biozide Wirksubstanzen sind

- 20 Methylen-bis-morpholin, Oxazolidin, 3-Iodo-2-Propynylbutylcarbamate, 2-Bromo-2-Nitropropandiol, Glutaraldehyd, Glutardialdehyd, Natrium 2-Pyridinethiol-1-oxid, p-Hydroxybenzoesäurealkylester, Tris(hydroxymethyl)nitromethan, Dimethylol-dimethylhydantoin, 1,6-Dihydroxy-2,5-dioxahexan; 1,2-Dibromo-2,4-dicyanobutan; 3-(3,4-dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Diuron); N-cyclopropyl-N'-(1,1- 25 dimethylethyl)-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin; Methylbenzimidazol-2-ylcarbamate (Carbendazim); N-(1,1-dimethylethyl)-N'-ethyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (Terbutryn); 4-Chloro-3,5-dimethylphenol; 2,4-Dichloro-3,5-dimethylphenol; 2-Benzyl-4-chlorphenol; 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichloro-diphenyl-methan; p-tertiär-amyphenol; o-Phenylphenol; Natrium-o- 30 phenylphenol; p-Chloro-m-cresol; 2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol; 3,4,4'-Trichlorcarbanilid; 1-Hydroxy-2-pyridinthion-Zink; 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (Tebuconazol), 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol),

3-Iodo-2-Propynylbutylcarbamate, 2-Bromo-2-Nitropropandiol, Formaldehyd;
Harnstoff; Glyoxal; 2,2'-Dithio-bis-(pyridine-N-oxid), 3,4,4-Trimethyloxazolidin,
4,4-Dimethyloxazolidin, N-hydroxy-methyl-N-methyldithiocarbamat, Kaliumsalz
Adamantan, N-Trichloromethyl-thiophthalimid, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril,
5 2,4,5-Trichlorophenol, dehydroacetic acid, Kupfernaphthenat, Kupferoctoat,
Tributylzinnoxid, Zinknaphthenat, Kupfer-8-quinolat.

Des Weiteren kommen Biozide aus der Gruppe der quaternären
Ammoniumverbindungen in Betracht, bevorzugt Alkyldimethylammoniumchloride,
10 wie beispielsweise Cocodimethylammoniumchlorid,
Dialkyldimethylammoniumchloride, wie beispielsweise
Dicocodimethylammoniumchlorid, Alkyldimethylbenzyl-ammoniumchloride, wie
beispielsweise C_{12/14}-Dimethylbenzylammoniumchlorid oder
Cocodimethyldichlorobenzylammoniumchlorid.

15 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen können zusätzlich
Tenside, Verdickungsmittel, Antigelmittel, Lösungsvermittler, Kälteschutzmittel,
Antischaummittel, Puffer, Netzmittel, Komplexbildner, Sequestriermittel,
Elektrolyte, Stellmittel, Duftstoffe und Farbstoffe enthalten.

20 In einer Ausführungsform können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen
Zusammensetzungen anionische Tenside enthalten.

Bevorzugte anionische Tenside sind geradkettige und verzweigte Alkylsulfate,
25 -sulfonate, -carboxylate, -phosphate, -sulphosuccinate und -aurate,
Alkylestersulfonate, Arylalkylsulfonate und Alkylethersulfate.

Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R
bevorzugt einen C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt einen Alkyl-
30 oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und insbesondere bevorzugt einen
C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation,
vorzugsweise ein Alkalimetallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium) oder
Ammonium oder substituiertes Ammonium, z. B. ein Methyl-, Dimethyl- und

Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen.

5

Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $RO(A)_mSO_3M$, worin R bevorzugt einen unsubstituierten C_{10} - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C_{12} - C_{20} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest und insbesondere bevorzugt einen C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A

- 10 ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen 0,5 und 6, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation, vorzugsweise ein Metallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen
- 15 sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat-(1,0)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat-(2,25)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat-
- 20 (3,0)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat-(4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

- Ebenso geeignet sind Alkylsulfonate mit geradkettigen oder verzweigten C_6 - C_{22} -Alkylketten, beispielsweise primäre Paraffinsulfonate, sekundäre Paraffinsulfonate,
- 25 Alkylarylsulfonate, beispielsweise lineare Alkylbenzolsulfonate mit C_5 - C_{20} -Alkylketten, Alkyl-naphthalensulfonate, Kondensationsprodukte aus Naphthalensulfonat und Formaldehyd, Lignosulfonat, Alkylestersulfonate, d. h. sulfonierte lineare Ester von C_8 - C_{20} -Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren), C_8 - C_{24} -Olefin-sulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der
- 30 Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind ausgewählt aus Alkylglycerinsulfaten, Fettacylglycerinsulfaten, Oleylglycerinsulfaten, Alkylphenothersulfaten,

Alkylphosphaten, Alkyletherphosphaten, Isethionaten wie Acylisethionaten, N-Acyltauriden, Alkylsuccinamaten, Sulfosuccinaten, insbesondere Di-nonyl- oder Di-octyl-sulphosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diestern der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinaten, Sulfaten von Alkylpolysacchariden wie Sulfaten von Alkylpolyglycosiden, verzweigten primären Alkylsulfaten und Alkylpolyethoxycarboxylaten wie denen der Formel $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$ worin R eine C₈-C₂₂-Alkylgruppe, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches, Salz bildendes Kation ist.

10

Als nichtionische Tenside kommen vorzugsweise Fettalkoholethoxylate (Alkylpolyethylenglykole), Alkylphenolpolyethylenglykole, Alkylmercaptanpolyethylen-glykole, Fettaminethoxylate (Alkylaminopolyethylenglykole), Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole), Polypropylenglykolethoxylate (z. B. Pluronic[®]), Fettsäurealkylolamide (Fettsäureamidpolyethylenglykole), N-Alkyl- und N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamide, Alkylpolysaccharide, Saccharoseester, Sorbitester und Polyglykolether in Betracht.

20

Als amphotere Tenside kommen vorzugsweise Amphoacetate, besonders bevorzugt Monocarboxylate und Dicarboxylate wie Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat in Betracht.

25

Als kationische Tenside kommen beispielsweise Di-(C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethyl-ethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid und

30

(C₂₀-C₂₂)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise N-(C₁₂-C₁₆)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-(C₁₀-

C₁₈)-Alkyl-isochinolinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-polyoylaminoformylmethyl-pyridiniumchlorid; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-methyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-ethyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; (C₁₆-C₁₈)-Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-chlorid; Diisobutyl-phenoxyethoxyethyldimethylbenzylammonium-chlorid; Salze des N,N-Diethylamino-ethylstearylams und -oleylams mit Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-methyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder
5
10 -monoalkylsulfat, wobei Acyl vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht, in Betracht.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen können 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%
15 eines oder mehrere Tenside, bezogen auf die fertigen antimikrobiellen Zusammensetzungen, enthalten.

Als Verdickungsmittel werden bevorzugt Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und
20 Tylosen, ferner höhermolekulare Polyethylenglykolmono- und -diester von Fettsäuren, gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze der Behensäure, aber auch Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, sowie Polysaccharide, eingesetzt.
25 Ebenso geeignet sind Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure, wie in EP-A-1 060 142, EP-A-1 028 129, EP-A-1 116 733 beschrieben.

Die Verdickungsmittel können in den erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% und
30 insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die fertigen antimikrobiellen Zusammensetzungen, eingesetzt werden.

Geeignete Lösungsvermittler sind Natriumtoluolsulphonat, Natriumcumolsulphonat, Natriumxylolsulphonat, Alkanphosphonsäuren und Alkenyldicarbonsäuren sowie deren Anhydride.

- 5 Als Kältestabilisatoren können alle üblichen für diesen Zweck einsetzbaren Stoffe fungieren. Beispielhaft seien Harnstoff, Glycerin und Propylenglykol genannt. Wasserstoffperoxid kann jedes anorganische Peroxid sein, das in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzt, wie etwa Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und Natriumpercarbonat.

10

Als Entschäumer eignen sich Fettsäurealkylesteralkoxylate; Organopolysiloxane wie Polydimethylsiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure; Paraffine; Wachse und Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Vorteilhaft sind auch Gemische

- 15 verschiedener Schauminhibitoren, beispielsweise solche aus Silikonöl, Paraffinöl und/oder oder Wachsen.

Als Puffer kommen alle üblichen Säuren und deren Salze in Frage. Vorzugsweise genannt seien Phosphatpuffer, Carbonatpuffer, Zitratpuffer.

20

Als Netzmittel können Alkoholethoxylate/-propoxylate verwendet werden.

Des Weiteren enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen vorzugsweise Neutralisationsmittel und Stellmittel zum Einstellen der Mittel auf eine Viskosität von 100 bis 2000 mPas, bevorzugt von ca. 600 mPas. Bevorzugte Stellmittel sind

25 anorganische Salze, besonders bevorzugt Ammonium- oder Metallsalze, insbesondere von Halogeniden, Oxiden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Phosphaten, Sulfaten und Nitraten, insbesondere Natriumchlorid. Als Neutralisationsmittel bevorzugt sind NaOH und KOH.

- 30 Als Elektrolyt können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen anorganische und organische Salze enthalten. Geeignet sind Alkali-, Erdalkali-, Metall- oder Ammoniumhalogenide, -nitrate, -phosphate, -carbonate, -hydrogencarbonate, -sulfate, -silikate, -acetate, -oxide, -citrate oder

-polyphosphate. Bevorzugt eingesetzt werden beispielsweise CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl , KCl , NaCl , K_2SO_4 , K_2CO_3 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , ZnO , MgO , ZnSO_4 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

- 5 In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen Phosphate, insbesondere Natriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat.

- 10 Als organische Salze kommen Ammonium- oder Metallsalze, bevorzugt der Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Fumarsäure, Retinoesäure, Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure in Betracht. Als Elektrolyt können die Zusammensetzungen auch Mischungen verschiedener Salze enthalten.

- 15 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen können Elektrolyte in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die antimikrobiellen Zusammensetzungen enthalten.

- 20 Als Sequestriermittel eignen sich beispielsweise Natriumtripolyphosphat (STPP), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), deren Salze, Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyacrylat, Phosphonat, beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Salze von Polyphosphorsäuren, wie
- 25 Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP), Oxalsäure, -salz, Zitronensäure, Zeolith, Carbonate und Polycarbonate.

- 30 Als Komplexbildner kommen Phosphonate, Aminophosphonate und Aminocarboxylate in Betracht.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen werden bevorzugt zur Konservierung von Farben, Lacken, Druckerfarben, Kühlschmierstoffen,

Metallbearbeitungshilfsmitteln, Pflanzenschutzformulierungen, Bauchemikalien und Baustoffen, wie Abdichtmittel, Fugenmaterial und Bindemittel, sowie Klebstoffen und Polymeremulsionen eingesetzt.

- 5 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen können unmittelbar oder in Verdünnung als Desinfektionsmittel verwendet werden, insbesondere im Hygiene- und Sanitärbereich. Sie wirken bereits in sehr geringen Konzentrationen desinfizierend in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln, in Geschirrspülmitteln und in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, sowie in
10 kosmetischen Produkten, sowohl in rinse off als auch in leave on Produkten.

- Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen Mittel können darüber hinaus in Beschichtungsmaterialien für Oberflächen eingearbeitet werden, wie z. B. keramischen Materialien, Kunststoffe, Holz, Beton, Putz, Anstrichmittel
15 oder Anstrichfarben. Oberflächen, die mit solchen Beschichtungsmaterialien beschichtet werden, werden dadurch biozid ausgerüstet.

- Des Weiteren werden die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen in Verpackungsmaterialien, beispielsweise Folien, Papier
20 verwendet, um eine Keimfreiheit der Materialien zu gewährleisten.

- Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen ist die antimikrobielle Ausrüstung von Textilien, Leder, Vliesmaterialien und Binden.
25

- Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen werden in solchen Mengen zur Anwendung gebracht, dass das behandelte Substrat oder das behandelte Endprodukt 5-1000 ppm, bevorzugt 10 bis 600 ppm, besonders bevorzugt 20 bis 80 ppm an bioziden Wirksubstanzen enthält.
30

Formulierungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besitzen bevorzugt einen pH-Wert von 1 bis 13.

Formulierungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wobei die Zusammensetzung Isothiazolin und ein wasserlösliches, nicht-geträgertes Silbersalz enthält, besitzen bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 13, bevorzugt 7 bis 12, besonders bevorzugt 8 bis 10.

5

Formulierungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wobei die Zusammensetzung Isothiazolin und eine geträgerte Silberverbindung enthält, besitzen bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 13, bevorzugt 7 bis 12, besonders bevorzugt 8 bis 10.

10

Erfindungswesentlich ist die synergistische Wirkung der Kombination von Silber und/oder Silberverbindung und/oder geträgertem Silber bzw. Silberverbindung und Bioziden aus der Gruppe der Isothiazoline, sowie die gute Lichtstabilität der Zusammensetzungen.

15

Des Weiteren erfindungswesentlich ist die Steigerung der bioziden Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Gegenwart eines oder mehrerer Additive, insbesondere eines Dispergiermittel, bevorzugt von Polynaphthalinsulfonat, Naphthalinsulfonat, Alkylsulphosuccinat, insbesondere Natrium-dioctylsulfosuccinat.

20

Die biozide Wirkung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Zusammensetzungen bleibt auch bei Lagerbedingungen im Temperaturbereich von bis +50 °C und über mehrere Monate hinweg erhalten. Eine Verfärbung der Produkte unter Lichteinwirkung, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen unterbleibt.

25

Die spontane antimikrobielle Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, enthaltend Silber oder eine oder mehrere Silberverbindung/en und ein oder mehrere Isothiazolin/e ist wesentlich stärker als die der einzelnen Bestandteile, appliziert in gleichen Konzentrationen. Während bei einer Einwirkzeit von ca. 2 Stunden mit den erfindungsgemäßen Kombinationsprodukten eine nahezu vollständige Abtötung von Mikroorganismen erreicht wird, kann sowohl mit den

30

Silberverbindungen als auch mit den Isothiazolinen alleine dieses Ergebnis nicht erzielt werden.

Ein weiterer überraschender Vorteil der Erfindung ist die überragende

- 5 Farbstabilität der Zusammensetzungen aus Silber bzw. Silberverbindung und einem oder mehreren Isothiazolin/en.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bei tiefen und hohen

- 10 Temperaturen und unter dem Einfluss von Licht über mehrere Monate stabil und können in fester Form oder auch in Kombination mit einem geeigneten Medium, beispielsweise Wasser, flüssige Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Ethanol oder Isopropanol, bevorzugt als Dispersionen dargeboten werden.

15

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente, sofern nichts anderes angegeben ist.

20

Folgende Biozidzusammensetzungen wurden verwendet:

Zusammensetzung 1

AgCl auf TiO₂, 10 %ige Dispersion mit 10 % Natrium-Dioctylsulfosuccinat

25

Zusammensetzung 2

AgCl auf TiO₂, 100 % Feststoff

Zusammensetzung 3

- 30 AgCl auf TiO₂, mit TiO₂ verdünnt, 100 %iger Feststoff

Zusammensetzung 4

Benzoisothiazolin, ca. 75 %ig

Zusammensetzung 5

Benzoisothiazolin, 20 %ige Dispersion

5 Zusammensetzung 6

Benzoisothiazolin, 33 %ige Dispersion

Zusammensetzung 7

Benzisothiazolin, 9,5 %ige Lösung

10

Beispiel 1: Geschwindigkeitsrate der antimikrobiellen Wirkung von Ag-Salz/BIT

(Kill-Kinetik-Messung nach der Clariant-Methode) der Zusammensetzung Ag/BIT

15 im Vergleich zu den einzelnen Bioziden AgCl, AgNO₃, Zusammensetzung 1 und
Zusammensetzung 5

Reagentien:

20 0,1 M Phosphatpuffer

a) Na₂HPO₄ 7H₂O 53,65 g in 1000 ml Wasserb) NaH₂PO₄ 2 H₂O 18,07 g in 500 ml Wasser

900 ml Phosphatpuffer pH 7,0:

600 ml H₂O dest. +117 ml (b) + 183 ml (a)

25

Bakterien

Staphylococcus aureus DSM 799 eq.: NCTC 10788*Pseudomonas aeruginosa* DSM 1128 eq.: NCIMB 8026

30 *E-Coli* DSM 682 eq.: NCIMB 8545

Enterobacter aerogenes NCIMB 10102

Die Bakterien wurden auf einem Caso-Agar gezüchtet.

Probe 1

Beschreibung der Kill-Kinetik-Messung nach der Clariant-Methode

Nachdem die Bakterien 24 Stunden auf dem Nährboden (Caso-Agar) verweilten werden 10 ml des 0,1 M Phosphatpuffers dazugegeben und 20 Sekunden lang mit einem Vortex Mischer vermischt; auf 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml der 0,1 M Pufferlösung; dieser Lösung werden wiederum 1 ml entnommen und 9 ml 0,1 M Phosphatpuffer zugegeben. Die so erhaltene Lösung ist das Inoculum mit dem die Testreihe durchgeführt wird.

10

Probe 1: 19 ml von 0,1 M Phosphatpuffer + 1 ml Inoculum

Probe 2: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 1:1) + 500 ppm
Natriumdioctylsulfosuccinat

Probe 3: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 1:1)

15 Probe 4: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 1:2)

Probe 5: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 2:1)

Probe 6: Probe 1 + 80 ppm Zusammensetzung 2

Probe 7: Probe 1 + 80 ppm Zusammensetzung 5

Probe 8: Probe 1 + AgNO₃ (80 ppm Ag)

20 Probe 9: Probe 1 + AgCl (80 ppm Ag)

Probe 10: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 10:1)

Probe 11: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 100:1)

Probe 12: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 1:10)

Probe 13: Probe 1 + 80 ppm (Ag + BIT, 1:100)

25

Die für die vorstehenden Proben gemachten Konzentrationsangaben beziehen sich jeweils auf elementares Silber und reines (d. h. nicht salzförmiges) BIT. So wurden beispielsweise in Probe 4 AgNO₃ und BIT so gemischt, dass die Mischung 26,7 ppm Ag, berechnet als Element, und 53,3 ppm BIT, berechnet als reine Substanz enthielt.

30

Die Keimzahl wurde jeweils zu Beginn (0 h), nach 0,5 h, 1 h; 2 h; 3 h; 5 h; 7 h und 24 h nach der TVC-Methode European Pharmacopoeia 2.6.12 ermittelt.

Tab.1: Keimzahlen in Abhängigkeit von der Zeit

Probe	0 h	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	7 h	24 h
1	2,2E+07	2,0E+07	2,2E+07	2,0E+07	4,0E+07	1,0E+08	1,0E+08	>1,0E+08
2	2,2E+07	1,8E+05	1,8E+04	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	<10
3	2,2E+07	4,0E+06	1,4E+06	3,4E+05	2,0E+04	5,6E+03	3,7E+02	<10
4	2,2E+07	3,6E+06	2,8E+06	1,4E+03	2,7E+02	5,0E+01	1,0E+01	<10
5	2,2E+07	4,0E+06	3,2E+06	7,0E+05	4,8E+04	3,0E+04	4,0E+03	<10
6	1,4E+06	6,0E+05	4,8E+05	2,0E+05	1,0E+05	8,0E+04	8,0E+04	2,8E+02
7	1,4E+06	5,6E+05	5,0E+05	3,6E+05	3,6E+05	3,6E+05	3,2E+05	4,0E+03
8	1,4E+06	4,0E+05	4,0E+05	3,7E+05	1,4E+05	7,0E+04	4,0E+04	2,4E+02
9	1,4E+06	8,0E+05	4,0E+05	2,0E+05	1,2E+05	8,0E+04	5,2E+04	1,0E+02
10	1,6E+06	6,0E+05	6,0E+04	6,8E+04	2,2E+04	6,0E+03	6,0E+03	1,7E+02
11	1,6E+06	6,4E+05	4,0E+05	1,0E+05	3,4E+04	4,4E+03	2,2E+03	<10
12	1,6E+06	3,2E+05	2,4E+04	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	<10
13	1,6E+06	3,6E+05	2,0E+05	3,2E+03	6,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	<10

z. B. $2,2E+07 = 2,2 \cdot 10^7$

5

Benzisothiazolin (Probe 7) alleine entfaltet erst nach vielen Stunden seine antimikrobielle Wirkung, die Effizienz der Silberionen (Probe 8 und 9) ist in den ersten Stunden mäßig. Die Kombination der beiden Wirksubstanzen Ag und BIT

- 10 Einwirkdauer auf die Mikroorganismen zum Tragen kommt. Eine weitere signifikante Steigerung der Wirksamkeit wird durch Zugabe des Dispergiermittels Natrium-dioctylsulfosuccinat erzielt (Probe 2).

- 15 Beispiel 2: Geschwindigkeitsrate der antimikrobiellen Wirkung von geträgertem Silber/BIT

(Kill-Kinetik-Messung nach der Clariant-Methode) von Silber-BIT-Mischungen im Vergleich zu den einzelnen Bioziden Silber und BIT

20

Reagentien:

0,1 M Phosphatpuffer

- a) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 53,65 g in 1000 ml Wasser
- 5 b) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 18,07 g in 500 ml Wasser
- 900 ml Phosphatpuffer pH 7,0:
- 600 ml H_2O dest. +117 ml (b) + 183 ml (a)

Bakterien

10

<i>Staphylococcus aureus</i>	DSM 799	eq.: NCTC 10788
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	DSM 1128	eq.: NCIMB 8026
<i>E-Coli</i>	DSM 682	eq.: NCIMB 8545
<i>Enterobacter aerogenes</i>	NCIMB 10102	

15

Die Bakterien werden auf einem Caso-Agar gezüchtet.

Probe 1

- Nachdem die Bakterien 24 Stunden auf dem Nährboden (Caso-Agar) verweilten
- 20 werden 10 ml des 0,1 M Phosphatpuffers dazugegeben und 20 Sekunden lang mit einem Vortex Mischer vermischt; auf 1 ml dieser Lösung gibt man 9 ml der 0,1 M Pufferlösung; dieser Lösung werden wiederum 1 ml entnommen und 9 ml 0,1 M Phosphatpuffer zugegeben. Die so erhaltene Lösung ist das Inoculum mit dem die Testreihe durchgeführt wird.

25

- Probe 1: 19 ml von 0,1 M Phosphatpuffer +1 ml Inoculum)
- Probe 2: Probe 1 + 40 ppm Zusammensetzung 1 + 40 ppm
Zusammensetzung 5
- Probe 3: Probe 1 + 60 ppm Zusammensetzung 1 + 20 ppm
30 Zusammensetzung 5
- Probe 4: Probe 1 + 20 ppm Zusammensetzung 1 + 60 ppm
Zusammensetzung 5
- Probe 5: Probe 1 + 80 ppm Zusammensetzung 1

Probe 6: Probe 1 + 40 ppm Zusammensetzung 1

Probe 7: Probe 1 + 80 ppm Zusammensetzung 5

Die Keimzahl wurde jeweils zu Beginn (0 h), nach 0,5 h, 1 h; 2 h; 3 h; 5 h; 7 h und
5 24 h nach der TVC-Methode European Pharmacopoeia 2.6.12 ermittelt.

Tab.2: Keimzahlen in Abhängigkeit von der Zeit

Probe	0 h	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	7 h	24 h
1	2,0E+06	1,6E+06	1,6E+06	2,4E+06	1,0E+07	2,4E+07	5,2E+07	>1,0E+08
2	1,8E+06	1,2E+05	1,6E+03	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	<10
3	1,8E+06	2,4E+05	2,0E+04	1,0E+03	4,8E+02	1,0E+01	1,0E+01	<10
4	1,8E+06	1,2E+05	6,0E+03	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	1,0E+01	<10
5	2,0E+06	8,0E+05	4,8E+05	8,0E+03	2,4E+04	6,0E+02	1,0E+01	<10
6	2,0E+06	6,0E+05	3,2E+05	8,0E+04	6,0E+04	1,4E+04	4,0E+02	<10
7	1,8E+06	1,6E+06	1,8E+06	8,0E+05	6,0E+05	6,6E+05	4,2E+05	<10

- 10 Benzoisothiazolin alleine entfaltet erst nach vielen Stunden seine antimikrobielle Wirkung, die Effizienz der Silberionen ist in den ersten Stunden mäßig.
Die Kombination der beiden Wirksubstanzen Silber und BIT führt zu einer synergistischen Wirkung, die bereits nach 1 bis 2 Stunden Einwirkdauer auf die Mikroorganismen zum Tragen kommt.

Tab. 3: Farbstabilität von Ag/BIT im Vergleich AgCl, AgNO₃, JMAC

[illegible]

Tabelle 4 pH-Abhängigkeit des Silber-BIT

Es wurde Silbernitrat vorgelegt und BIT im Verhältnis 1:2 zugesetzt. Diese Mischung hatte zunächst einen pH-Wert von 10. Der Ansatz wurde geteilt und die

5 Proben mit Salpetersäure bzw. Natronlauge auf die nachfolgend angegebenen pH-Werte eingestellt.

pH-Wert	Farbe (nach 2 Wochen)**	Größe der Teilchen	Volumen % nach Absetzen	Sedimentations- geschwindigkeit
2	rot-braun	große Flocken	45 %	wenige Minuten
4	hellbraun-grau	große Flocken	70 %	wenige Minuten
6	hellgelb	große Flocken	90 %	wenige Minuten
7	weiß	kleine Flocken	15 %	eine Stunde
8	weiß	sehr feine Teilchen	15 %	6 Stunden
10	weiß	sehr feine Teilchen	8 %	24 Stunden*
13	weiß	sehr feine Teilchen	15 %	eine Stunde

* Nach 24 Stunden waren über 90 % der Ausfällung abgesetzt, ein leichter weißer

10 Schimmer in der Wasserphase blieb aber noch 3 bis 4 Tage.

** Die Verfärbungen im sauren pH-Bereich traten in den ersten 24 Stunden ein, veränderten sich danach nicht mehr.

15 Formulierungsbeispiele:

Beispiel 3:

10,0 % Zusammensetzung 1

20 45,0 % Zusammensetzung 5

0,4 % Xanthan gum

44,6 % Wasser

Herstellung

Zusammensetzung 5 in Wasser vorlegen, unter Rühren (Ultra Turrax) eine wässrige Dispersion aus Zusammensetzung 1 zugeben, in einer Perlmühle vermahlen und mit Xanthan gum die Viskosität einstellen.

5

Beispiel 4:

20,0 % Zusammensetzung 1 (0,4 % Silberverbindung als Wirksubstanz)

10 9,1 % Zusammensetzung 6 (3 % Wirksubstanz)

0,4 % Xanthan gum

70,5 % Wasser

Herstellung

15 Zusammensetzung 6 in Wasser vorlegen, unter Rühren (Ultra Turrax)

Zusammensetzung 1 zugeben, in einer Perlmühle vermahlen und mit Xanthan gum die Viskosität einstellen.

20 Beispiel 5:

30,0 % Zusammensetzung 1 (0,6 % Silberverbindung als Wirksubstanz)

10,5 % Zusammensetzung 7 (1 % Wirksubstanz)

0,4 % Xanthan gum

25 59,1 % Wasser

Herstellung

Zusammensetzung 7 vorlegen, Zusammensetzung 1 in Wasser dispergieren unter Rühren zur Lösung von Zusammensetzung 7 (Ultra Turrax) zugeben und
30 mit Xanthan gum die Viskosität einstellen.

Beispiel 6:

- 1,0 % Zusammensetzung 2
- 15,0 % Zusammensetzung 5
- 5 1,5 % Dioctylsulfosuccinat
- 0,4 % Xanthan gum
- 82,1 % Wasser

Herstellung

- 10 Dioctylsulfosuccinat in Wasser vorlegen, unter Rühren (Ultra Turrax)
- Zusammensetzung 5 und Zusammensetzung 1 zugeben, in einer Perlmühle vermahlen und mit Xanthan gum die Viskosität einstellen.

15 Beispiel 7:

- 3,0 % Zusammensetzung 2
- 2,7 % Zusammensetzung 4
- 2,0 % Dioctylsulfosuccinat
- 20 0,4 % Xanthan gum
- 91,1 % Wasser

Herstellung

- 25 Dioctylsulfosuccinat in Wasser vorlegen und unter Verwendung eines Ultra Turrax
- zuerst Zusammensetzung 4 anschließend Zusammensetzung 2 dispergieren, in der Perlmühle vermahlen und mit Xanthan gum die Viskosität einstellen.

Beispiel 8:

30

- 10,0 % Zusammensetzung 3
- 15,0 % Zusammensetzung 4
- 1,5 % Polynaphthalinsulfonat

0,4 % Xanthan gum
82,1 % Wasser

Herstellung

- 5 Polynaphthalinsulfonat in Wasser vorlegen und unter Verwendung eines Ultra Turrax zuerst Zusammensetzung 4 anschließend Zusammensetzung 3 dispergieren, in der Perlmühle vermahlen und mit Xanthan gum die Viskosität einstellen.

10 Beispiel 9:

10,0 % Zusammensetzung 1
15,0 % Zusammensetzung 5
1,0 % Polynaphthalinsulfonat
15 1,5 % Dioctylsulfosuccinat
0,4 % Xanthan gum
72,1 % Wasser

Herstellung

- 20 Polynaphthalinsulfonat und Dioctylsulfosuccinat in Wasser vorlegen und unter Verwendung eines Ultra Turrax zuerst Zusammensetzung 5 anschließend Zusammensetzung 1 dispergieren, in der Perlmühle vermahlen und mit Xanthan gum die Viskosität einstellen.

25 Beispiel 10:

- 10,0 % Zusammensetzung 3
4,0 % Zusammensetzung 4
0,5 % Polynaphthalinsulfonat
30 85,5 % Titandioxid

Beispiel 11:

10,0 % Zusammensetzung 3

4,0 % Zusammensetzung 40,5 % Polynaphthalinsulfonat

5 1,0 % Natriumdihydrogenphosphat

84,5 % Titandioxid

Beispiel 12:

10 20,0 % Zusammensetzung 1

9,1 % Zusammensetzung 6

2,0 % Dinatriumhydrogenphosphat / Natriumdihydrogenphosphat 3:1

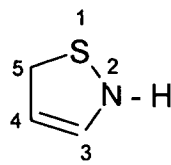
0,4 % Xanthan gum

68,5 % Wasser

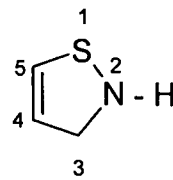
15

Patentansprüche

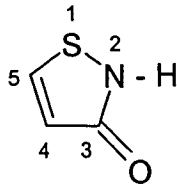
1. Zusammensetzungen, enthaltend
 - a) Silber und/oder eine oder mehrere Silberverbindung/en,
- 5 mit der Maßgabe, dass die Zusammensetzungen frei von Formaldehyd sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin eine Silberverbindung ausgewählt aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid, Silbernitrat, Ag_3PO_4 , Ag_2SO_4 , Ag_2CO_3 , Silbercitrat, Silberstearat, Silberacetat, Silberlactat,
- 10 Silbersalicylat, Silberoxid (Silberhydroxid) enthalten ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das Silber oder die Silberverbindung auf einem wasserunlöslichen, inerten, nicht hydratisierbaren oder nicht hydratisierten, oxidischen Träger adsorbiert ist, und das Silber und/oder
- 15 die Silberverbindung/en, stets berechnet als elementares Silber, bezogen auf das Gewicht des Trägers, in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 75 Gew.-% vorliegen.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin der Träger aus Titan-, Magnesium-, Aluminium-, Silicium-, Calcium-, Bariumoxid, Calciumhydroxyapatit,
- 20 Kreide, natürlichen gemahlenen oder gefällten Calciumcarbonaten, Calcium-Magnesium-Carbonaten, Silicaten, Schichtsilikaten, Zeolithen, Tonen, Bentoniten oder Titanoxid ausgewählt ist.
5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
- 25 worin
 - b) eine oder mehrere biozide Wirksubstanz/en aus der Gruppe der Isothiazolineenthalten ist.
- 30 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin die Isothiazoline einer der Formeln I bis III entsprechen



Formel (I)



Formel (II)



Formel (III)

5

oder Derivaten davon, die aus wenigstens einer der Positionen 2, 3, 4 oder 5 einen Substituenten tragen, der aus C₁- bis C₁₂-Alkylgruppen, Phenylgruppen, kondensierten aromatischen Systemen, Halogenatomen oder Carbonylgruppen ausgewählt ist.

10

7. Zusammensetzung nach Anspruch 5 und/oder 6, worin das Isothiazolin aus 2-Methyl-3-isothiazolin, 2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on, 2-Ethyl-3-isothiazolin, 2-Propyl-3-isothiazolin, 2-Isopropyl-3-isothiazolin, 2-Butyl-3-isothiazolin (worin Butyl für n-Butyl, iso-Butyl oder tert-Butyl stehen kann), 2-n-Octyl-3-Isothiazolin, 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Salz, 5-Chloro-2-Methyl-3-isothiazolin, 5-Chloro-2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on oder 4,5-Dichloro-2-(n-octyl)-4-isothiazolin-3-on ausgewählt ist.

15

8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, worin der Gewichtsanteil an Isothiazolin 0,1 % bis 90 %, bevorzugt 1 % bis 50 %, besonders bevorzugt 2 % bis 20 % beträgt.

20

9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin der Gewichtsanteil an Silber bzw. Silberverbindung/en, berechnet als elementares Silber, 0,01 % bis 50 %, bevorzugt 0,1 % bis 20 %, besonders bevorzugt 0,2 % bis 2 % beträgt.

25

10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9,
enthaltend 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-% mindestens eines Isothiazolins und
0,01 Gew.-% bis 50 Gew.-% Silber bzw. mindestens einer Silberverbindung,
5 berechnet als elementares Silber.
11. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 10,
worin das Gewichtsverhältnis von Bestandteil a), berechnet als elementares
Silber, zu Bestandteil b) im Bereich von 1:100 bis 100:1 liegt.
10
12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 11,
enthaltend Silbernitrat und Benzisothiazolin oder ein Salz des Benzisothiazolins im
Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:3, wobei Silbernitrat als elementares Silber berechnet
wird.
15
13. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 12,
worin der Trägerstoff eine Teilchengröße von weniger als 25 µm aufweist.
14. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 13,
20 worin der Gewichtsanteil von Silber oder der Silberverbindung, berechnet als
elementares Silber, bezogen auf das Gewicht des Trägerstoffs, im Bereich von
1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% liegt.
15. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,
25 worin 0,1 bis 40 Gew.-% Polynaphthalinsulfonate, Naphthalinsulfonate oder
Alkylsulphosuccinate enthalten sind.
16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 15 zur antimikrobiellen Ausrüstung von Substraten, wobei das
30 ausgerüstete Substrat eine Menge von 5 bis 1000 ppm der Zusammensetzung
enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/008582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N59/16 A01N25/08 A01N43/80 A01N25/04 A01P1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/104310 A2 (CLARIANT INT LTD [DE]; FALK UWE [DE]; WALTER MICHAEL MARCUS [DE]; GROH) 4 September 2008 (2008-09-04) the whole document -----	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2010

Date of mailing of the international search report

11/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Molina de Alba, José

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/008582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008104310 A2	04-09-2008	EP 2141993 A2	13-01-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/008582

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A01N59/16 A01N25/08 A01N43/80 A01N25/04 A01P1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/104310 A2 (CLARIANT INT LTD [DE]; FALK UWE [DE]; WALTER MICHAEL MARCUS [DE]; GROH) 4. September 2008 (2008-09-04) das ganze Dokument -----	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Molina de Alba, José

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/008582

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008104310 A2	04-09-2008	EP 2141993 A2	13-01-2010