

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 903 401 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.03.1999 Patentblatt 1999/12

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/00, C11D 3/12,**
C11D 1/72, C11D 3/20,
C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **98810888.2**

(22) Anmeldetag: **08.09.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **17.09.1997 EP 97810672**

(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder:

- **Hirsch, Rüdiger
52223 Stolberg (DE)**
- **Hölzl, Werner
68440 Eschentzwiller (FR)**
- **Schnyder, Marcel
4127 Birsfelden (CH)**
- **Traber, Rainer Hans
4153 Reinach (CH)**

(54) Antimikrobieller Waschmittelzusatz

(57) Beschrieben wird ein Waschmittelzusatz, enthaltend mindestens ein quellfähiges Schichtsilikat, eine antimikrobielle Wirksubstanz und ein Tensid und gegebenenfalls ein Alkalisalz enthält.

Dieser Waschmittelzusatz zeichnet sich dadurch aus, dass er die antimikrobielle Wirksubstanz vor Oxidation durch in Waschmitteln üblicherweise enthaltenen Bleichmittel schützt und diese erst beim Waschvorgang freigesetzt wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen antimikrobiellen Waschmittelzusatz, Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein Waschmittel, enthaltend diesen Waschmittelzusatz.

5 [0002] Textile Fasermaterialien lassen sich auf verschiedene Art und Weise antimikrobiell ausrüsten, so z.B. beim Waschprozess. Leider sind antimikrobielle Wirksubstanzen oxidationsanfällig gegen die im Waschmittel vorhandenen Bleichmittelkomponenten, wie z.B. Perborate, so dass die antimikrobielle Wirkung eines solchen Waschmittels deutlich verschlechtert werden kann oder sogar ohne Wirkung ist.

10 [0003] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen antimikrobiellen Waschmittelzusatz zu finden, der gegenüber den übrigen Waschmittelkomponenten oxidationsstabil bleibt und somit dem Waschmittel insgesamt eine gute Lagerstabilität verleiht und gleichzeitig bewirkt, dass die antimikrobielle Wirkung beim Waschprozess voll entfaltet wird.

15 [0004] Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein Waschmittelzusatz in Agglomeratform (Granulatform), der neben der antimikrobiellen Wirksubstanz mindestens ein quellfähiges Schichtsilikat und ein Tensid enthält, diese Voraussetzungen erfüllt, d.h. die in diesem Waschmittelzusatz enthaltene antimikrobielle Wirksubstanz ist gegen Oxidationsmittel geschützt und nach der Auflösung des Agglomerats in der Waschlauge verfügbar. Der Waschmittelzusatz weist bei guter mechanischer Stabilität eine hohe Lagerstabilität auf, zerfällt gut in Wasser, und die antimikrobielle Wirksubstanz liegt beim Waschprozess in homogener Verteilung vor.

20 [0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Waschmittelzusatz in Agglomeratform, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er mindestens ein quellfähiges Schichtsilikat, eine antimikrobielle Wirksubstanz und ein Tensid enthält.

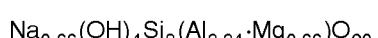
[0006] Gegebenenfalls enthält der Waschmittelzusatz neben dem quellfähigen Schichtsilikat, der antimikrobiellen Wirksubstanz und dem Tensid ein Alkalisalz, wie z.B. Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkali(poly)phosphat.

[0007] Der erfindungsgemäße Waschmittelzusatz enthält vorzugsweise

- 25 (a) 5 bis 60 Gew.% quellfähiges Schichtsilikat;
 (b) 5 bis 35 Gew.% Tensid;
 (c) 0,1 bis 20 Gew.% einer antimikrobiellen Wirksubstanz; und
 (c) 0 bis 60 Gew.% Alkalisalz.

30 [0008] Vorzugsweise stellt das quellfähige Schichtsilikat ein natürliches oder synthetisches Tonmineral oder ein synthetisches schichtförmiges Natriumsilikat dar. Das quellfähige Tonmineral ist vorzugsweise Montmorillonit, Beidelit, Saponit oder Hectorit.

35 [0009] Ganz besonders wird als Schichtsilicat feingemahlener Bentonit verwendet. Bentonit enthält als Hauptmineral Montmorillonit, welcher ein quellfähiges dioctaedrisches natürliches Schichtsilikat der Formel



40 darstellt. Jeweils eine Schicht setzt sich aus drei Teilelementen zusammen, wobei zwei Tetraederschichten mit Si als Zentralatom eine Oktaederschicht mit Al als Zentralatom einschliessen. Wie aus der allgemeinen Formel ersichtlich, ist Al^{3+} teilweise isomorph durch Mg^{2+} ersetzt. Der hierdurch entstehende Ladungsüberschuss wird zwischen den Schichten durch Na^+ bzw. Ca^{2+} ausgeglichen. Der Montmorillonit kann in der Natrium- oder Calcium-form bzw. in Form eines mit Na^+ ausgetauschten Calcium-Montmorillonits verwendet werden.

45 [0010] Das Bentonitpulver weist vorzugsweise einen Restfeuchtegehalt von etwa 10 Gew.% und einen Siebrückstand von maximal 30% auf 45 μm auf.

[0011] Neben diesen natürlichen Mineralien können auch synthetisch hergestellte Tonminerale aus den vorstehend genannten Gruppen eingesetzt werden, wie z.B. synthetische schichtförmige Natriumsilicate (z.B. das Handelsprodukt SKS 6 der Firma Hoechst AG).

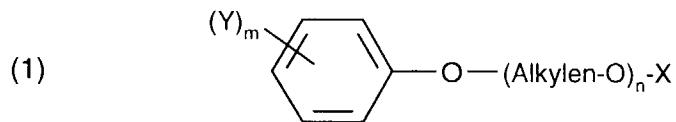
50 [0012] Das Schichtsilikat wird vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 30 bis 50 Gew.% eingesetzt.

[0013] Die quellfähigen Schichtsilikate besitzen die Eigenschaft, unter innerkristalliner Quellung polare Agenzien zwischen die Silicatlamellen zu intercalieren, was sich bei höheren Konzentrationen in einer Erhöhung des Schichtabstands bemerkbar macht.

55 [0014] Vorzugsweise ist das erfindungsgemäß verwendete Tensid ein anionisches oder nichtionogenes Tensid.

[0015] Als anionische Tenside kommen vorzugsweise Verbindungen in Betracht, die aus der Gruppe der

- sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin

X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure und
 Y C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten,
 "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und
 m 1 bis 4 und
 n 4 bis 50 sind;

- 15
- Polystyrolsulfonate,
 - Fettsäuretauride,
 - alkylierten Diphenyloxid-mono- oder di-sulfonate,
 - Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

20

 - mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester über geführte Anlagerungsprodukte von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol, Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 - Ligninsulfonate und

25

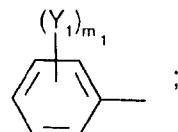
 - Formaldehyd-Kondensationsprodukte ausgewählt sind.

[0016] Als nichtionogene Tenside kommen vorzugsweise Fettalkohol-Ethoxylate der Formel



in Betracht, worin

R einen Kohlenwasserstoffrest von 10 bis 18, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen; oder einen Rest der Formel (2a)



45 EO eine Ethylenoxidgruppe;
 Y₁ C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl;
 m₁ 1 bis 4;

und

50 y eine Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 3 bis 10;

bedeuten.

[0017] Weiterhin können als nichtionogene Tenside

- 55
- Alkylenoxidaddukte an gesättigte oder ungesättigte 1-6-wertige aliphatische Alkohole, Fettsäuren, Fettamine, Fettamide, Diamine und Sorbitanester,
 - Alkylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate),
 - Polymerisate von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol und

- Co- oder Terpolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol erfindungsgemäss eingesetzt werden.

[0018] Es können auch gezielt Mischungen aus den oben genannten anionischen und nichtionogenen Tensiden hergestellt und erfindungsgemäss verwendet werden.

[0019] Bevorzugt werden nichtionogene Tenside der Formel (2) eingesetzt, worin

R C₁₂-C₁₅-Alkyl; oder einen Rest der Formel (2a); und

y 3 bis 10;

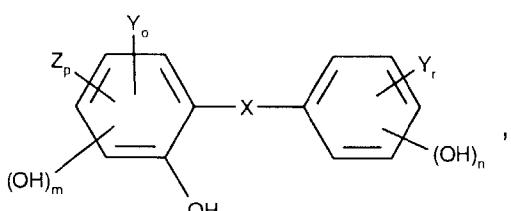
bedeuten.

[0020] Die Fettalkohol-Ethoxylate werden zwischen den Schichten eingelagert. Die nichtionogenen Tenside, in denen die antimikrobiellen Wirksubstanzen löslich sind, begünstigen deren Transport zwischen den Lamellen des quellfähigen Schichtsilicats. Die antimikrobiellen Wirksubstanzen werden zwischen den Lamellen des Schichtsilicats intercaliert und so vor der Reaktion mit anderen Waschmittelbestandteilen geschützt.

[0021] Die mit Tensiden und der antimikrobiellen Wirksubstanz intercalierten Schichtsilikate in Granulatform quellen in Wasser auf und geben die Tenside und antimikrobielle Wirksubstanz der Lösung in Wasser frei. Durch die Quellwirkung des Schichtsilicats-Agglomerats in Wasser werden die Agglomerate gesprengt und im Wasser verteilt.

[0022] Bei den antimikrobiellen Wirksubstanzen handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel

(3)



worin

X Sauerstoff, Schwefel oder -CH₂-,

Y Chlor oder Brom,

Z SO₂H, NO₂ oder C₁-C₄-Alkyl,

r 0 bis 3,

o 0 bis 3,

p 0 oder 1,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten, in Betracht.

[0023] Besonders interessant sind Verbindungen der Formel (3), worin

X Sauerstoff, Schwefel oder -CH₂- und

Y Chlor oder Brom,

m 0,

n 0 oder 1,

o 1 oder 2,

r 1 oder 2 und

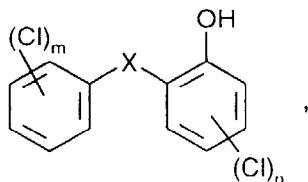
p 0

bedeuten.

[0024] Besonders interessante Diphenylether entsprechen der Formel

5

(4)



worin

10

X -O- oder -CH₂-;

m 1 bis 3; und

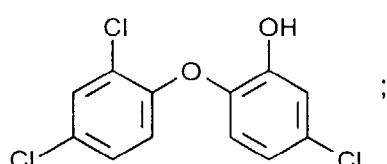
n 1 oder 2;

15 bedeuten.

[0025] Ganz besonders bevorzugt ist die Verbindung -2,4,4'-Trichloro-2-hydroxydiphenylether (Triclosan), entsprechend der Formel

20

(5)

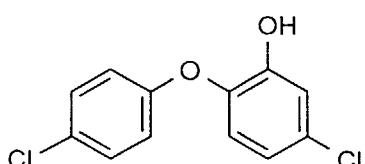


25

oder die Verbindung der Formel

30

(6)



35

(Diclosan).

[0026] Weiterhin können in dem erfindungsgemässen Waschmittelzusatz als antimikrobielle Wirksubstanz Phenol-derivate, Benzylalkohole, Chlorhexidin, C₁₂-C₁₄-Alkylbetaine, C₈-C₁₈-Fettsäureamidoalkylbetaine, amphotere Tenside, Trihalogenkarbanilide und quaternäre Ammoniumsalze verwendet werden. Solche antimikrobielle Wirksubstanzen sind z.B. ausführlich in der EP-A-0,777,717 und WO 97/46218 beschrieben.

[0027] Der erfindungsgemässen Waschmittelzusatz kann eine oder eine Mischung von mehreren antimikrobiellen Wirksubstanzen enthalten.

[0028] Als Alkalosalze kommen insbesondere Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkali(poly)phosphat in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze in Betracht. Ganz besonders bevorzugt ist Natriumsulfat.

[0029] Das Alkalosalz erfüllt mehrere Funktionen: wird das Schichtsilikat mit dem Tensid agglomeriert, so erhält man ein weiches, mit zunehmendem Gehalt an Tensid klebrigtes Agglomerat, das nicht rieselfähig und nicht silierfähig ist. Durch die Anwesenheit des Alkalosalzes wird die mechanische Stabilität des Agglomerats verbessert und dessen Klebrigkeit vermindert. Ausserdem ist das Alkalosalz im Waschmittel als Builderkomponente erwünscht. Das Alkalosalz wird vorzugsweise in Mengen von etwa 10 bis 40 Gew.%, insbesondere von ca. 12 bis 30 Gew.% verwendet.

[0030] Wegen der hygrokopischen Eigenschaften des Tensids können die Agglomerat-Teilchen des erfindungsgemässen Waschmittelzusatzes vorzugsweise mit synthetischem Zeolith oder schichtförmigem Natriumsilicat umhüllt werden, wodurch die Rieselfähigkeit der Agglomerat-Teilchen verbessert wird. Die Umhüllung mit Zeolith oder schichtförmigem Natriumsilicat verbessert weiterhin den Weissgrad des Agglomerats.

[0031] Das Agglomerat hat vorzugsweise eine Schüttdichte von mehr als 700 g/l und ist aufgrund dieser hohen Schüttdichte mit hochkonzentrierten Waschmitteln mit hoher Dichte kompatibel.

[0032] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend beschriebenen Waschmittelzusatzes in Agglomeratform. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) die antimikrobielle Wirksubstanz als wässrige Dispersion gleichzeitig mit dem Tensid zu dem Schichtsilikat gibt oder
 (b) mindestens einen Teil der antimikrobiellen Wirksubstanz zuvor in dem Tensid löst und die Lösung dem Schichtsilicat zusetzt.

- 5 [0033] Vorzugsweise mischt man das quellfähige Schichtsilikat vor der Zugabe der antimikrobiellen Wirksubstanz/Tensids mit dem Alkalosalz.
- [0034] Die Pulverkomponenten können z.B. in einem Intensivmischer, z.B. in einem Eirich-Mischer miteinander gemischt werden. Anschliessend werden gleichzeitig oder nacheinander die antimikrobielle Wirksubstanz (bevorzugt als wässrige Dispersion) und das Tensid unter Durchwirbelung zu der Pulverkomponente gegeben. Hierbei bildet sich ein Agglomerat, welches bei niedriger Mischgeschwindigkeit mit dem Zeolith oder einem schichtförmigen Natriumsilicat abgedeckt wird. Das entstandene Agglomerat wird gesiebt und kann durch Zugabe von weiterem Zeolith (insbesondere Zeolith P) oder schichtförmigem Natriumsilicat in Pulverform oberflächlich zur Verringerung der Klebrigkeitsbeschichtet werden.
- 10 [0035] Das erhaltene Agglomerat ist in Wasser gut dispergierbar. Die antimikrobielle Wirksubstanz ist vor den im Waschmittel enthaltenen Oxidationsmitteln geschützt und nach der Auflösung des Agglomerats in der Waschlauge verfügbar.
- [0036] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Waschmittel, enthaltend den vorstehend beschriebenen Waschmittelzusatz neben üblichen Waschmittelkomponenten, wie anionische und nichtionogene Tenside, Gerüstsubstanzen (Builder), Polymere (Co-Builder), Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel und Bleichmittelaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, optische Aufheller sowie Duftstoffe und/oder Farbstoffe.
- 15 [0037] Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist nachfolgend beschrieben.
- [0038] Das pulverförmige Schichtsilikat und das pulverförmige Natriumsalz werden intensiv vorgemischt. Unter intensiver Durchwirbelung der Pulvermischung wird das Tensid oder eine Lösung des Tensids zugegeben. Gleichzeitig wird die antimikrobielle Wirksubstanz bzw. ein Gemisch verschiedener antimikrobieller Wirksubstanzen als wässrige Dispersion (slurry) zugegeben. Alternativ kann eine Lösung der antimikrobiellen Wirksubstanz in einer Tensidlösung zu dem Pulvergemisch gegeben werden.
- 20 [0039] Wird die antimikrobielle Wirksubstanz als wässrige Dispersion zugegeben, so agglomiert die Mischung bei einem Wassergehalt von etwa 20 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse. Nach einer Mischzeit von ca. 2 bis 5 Minuten erhält man ein Agglomerat, das in einem geeigneten Trockner, vorzugsweise in einem Fliessbetttrockner auf einen Restwassergehalt von ca. 2 bis 15 Gew.%, vorzugsweise von ca. 5 bis 10 Gew.% getrocknet wird. Das erhaltene Agglomerat wird mit einer Siebmaschine auf eine Teilchengröße von ca. 0,2 bis 2,5 mm, vorzugsweise von 0,5 bis 1,7 mm gesiebt. Die Fraktion <0,2 mm wird erneut der Agglomeration zugeführt. Entstehendes grobes Korn wird mit einem Walzenbrecher zerkleinert und erneut auf die Siebanlage gegeben.
- 25 [0040] Wird ein Teil der antimikrobiellen Wirksubstanz mit dem Tensid zu dem Pulvergemisch gegeben, so wird zunächst die antimikrobielle Wirksubstanz in Pulverform im Tensid gelöst. Das Gewichtsverhältnis zwischen Tensid und antimikrobieller Wirksubstanz kann 15:2 bis 4:10, vorzugsweise 10:3 bis 10:8 betragen. Die Lösung bzw. Dispersion der antimikrobiellen Wirksubstanz im Tensid wird unter intensiver Durchwirbelung zum Pulver gegeben, wobei gleichzeitig weitere Anteile der antimikrobiellen Wirksubstanz in wässriger Dispersion zugegeben werden.
- 30 [0041] Nach einer Mischzeit von ca. 2 bis 5 Minuten bildet sich ein Agglomerat, welches jedoch durch die Anwesenheit des Tensids etwas klebrig sein kann und deshalb zu Anbackungen neigt. Durch Zugabe von ca. 0,5 bis 5 Gew.% eines synthetischen Zeoliths oder eines feinkörnigen Natriumsilicats (z.B. des Handelsprodukts SKS 6 der Firma Hoechst AG) während der letzten 30 Sekunden des Agglomerationsprozesses wird die Klebrigkeits des Agglomerats soweit herabgesetzt, dass das Agglomerat im Fliessbett getrocknet und wie beschrieben, abgesiebt werden kann.
- 35 [0042] Als zusätzlicher Schritt kann das abgesiebte Agglomerat in einen Trommelmischer (z.B. einem Trommelmischer der Firma Telschig) oder einen Granulierteller gegeben werden. Dann werden ca. 3 bis 15 Gew.%, vorzugsweise ca. 5 bis 10 Gew.% eines synthetischen Zeoliths oder eines synthetischen Schichtsilikats in feinkörniger Form zugegeben. Die mittlere Teilchengröße dieses Pulvers soll vorzugsweise <20 µm, insbesondere 3 bis 10 µm betragen. Beim Mischen des Agglomerats mit dem Pulver lagert sich letzteres an der äusseren Oberfläche des Agglomerats an.
- 40 [0043] Der so hergestellte erfindungsgemässen Waschmittelzusatz hat eine Schüttdichte, die grösser ist als 700 g/l, so dass er mit Waschmitteln hoher Schüttdichte kompatibel ist. Durch die Quellwirkung des im Waschmittelzusatz enthaltenen Schichtsilikats zerfallen die Agglomerate rasch in Wasser. Die Aktivkomponenten Tensid und antimikrobielle Wirksubstanz sind damit im Waschmittel verfügbar. Durch die Anwesenheit von Schichtsilikat und Alkalosalz ist das Agglomerat mechanisch stabil. Das Agglomerat lässt sich nachträglich dem Waschmittel beimischen, wodurch wesentliche Teile der Waschmittel-Produktionsanlage nicht mit der antimikrobiellen Wirksubstanz kontaminiert werden.
- 45 [0044] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Waschmittelzusatzes besteht darin, dass durch das Aufbringen auf einen Träger die Dosiergenauigkeit der Wirksubstanz bei der Waschmittelherstellung erhöht wird.
- 50 [0045] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken.

Herstellung des erfindungsgemässen WaschmittelzusatzesBeispiel 1:

5 [0046]

60 g	Bentonit werden mit
20,0 g	Natriumsulfat (wasserfrei) in einem Mixerglas mit Flügelräher ca. 2 min verrührt. Innerhalb einer Minute lässt man eine Lösung aus
20,1 g	einer 15%igen Lösung von Triclosan in C ₁₂ -C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylat mit 5 Ethylenoxideinheiten zutropfen. Das zum Teil körnige Gemisch wird für ca. 1,5 Minuten im Mixer gut gemischt, wobei es sich stark erwärmt. Jetzt gibt man
8,1 g	deionisiertes Wasser tropfenweise über das Loch im Mixerglas hinzu und vermengt die Masse gut. Es entsteht ein gräuliches Granulat.

10
15 [0047] Das Muster wird 4 Stunden bei 65°C im Vakuum getrocknet und anschliessend über 3 Siebe mit Maschenweiten von 2, 1 und 0,5 mm gesiebt.

20 Beispiel 2

[0048]

60 g	Bentonit werden mit
20,0 g	Natriumsulfat (wasserfrei) in einem Mixerglas mit Flügelräher ca. 2 min verrührt. Innerhalb einer Minute lässt man eine Lösung aus
20,1 g	einer 15%igen Lösung von Triclosan in Nonylphenylethoxylat mit 6,5 Ethylenoxideinheiten zutropfen. Das zum Teil körnige Gemisch wird für ca. 1,5 Minuten im Mixer gut gemischt, wobei es sich stark erwärmt. Jetzt gibt man
5,4 g	deionisiertes Wasser tropfenweise über das Loch im Mixerglas hinzu und vermengt die Masse gut. Es entsteht ein gräuliches Granulat.

25
30
35 [0049] Das Muster wird 4 Stunden bei 65°C im Vakuum getrocknet und anschliessend über 3 Siebe mit Maschenweiten von 2, 1 und 0,5 mm gesiebt.

Beispiel 3

[0050]

60 g	Bentonit werden mit
20,0 g	Natriumsulfat (wasserfrei) in einem Mixerglas mit Flügelräher ca. 2 min verrührt. Innerhalb einer Minute lässt man eine Lösung aus
20,1 g	einer 15%igen Lösung von Triclosan in C ₁₂ -C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylat mit 5 Ethylenoxideinheiten zutropfen. Das zum Teil körnige Gemisch wird für ca. 1,5 Minuten im Mixer gut gemischt, wobei es sich stark erwärmt. Jetzt gibt man
8,1 g	deionisiertes Wasser tropfenweise über das Loch im Mixerglas hinzu und vermengt die Masse gut. Es entsteht ein gräuliches Granulat.

40
45
50 [0051] Das Muster wird 4 Stunden bei 65°C im Vakuum getrocknet und anschliessend über 3 Siebe mit Maschenweiten von 2, 1 und 0,5 mm gesiebt.

Beispiel 4

55 [0052]

60 g	Bentonit werden mit
------	---------------------

(fortgesetzt)

20,0 g	Natriumsulfat (wasserfrei) in einem Mixerglas mit Flügelrührer ca. 2 min verrührt. Innerhalb einer Minute lässt man eine Lösung aus
5	20,0 g einer 15%igen Lösung von Triclosan in Nonylphenylethoxylat mit 6,5 Ethylenoxideinheiten zutropfen. Das zum Teil körnige Gemisch wird für ca. 1,5 Minuten im Mixer gut gemischt, wobei es sich stark erwärmt. Jetzt gibt man
10	5,4 g deionisiertes Wasser tropfenweise über das Loch im Mixerglas hinzu und vermengt die Masse gut. Es entsteht ein gräuliches Granulat.

[0053] Das Muster wird 4 Stunden bei 65°C im Vakuum getrocknet und anschliessend über 3 Siebe mit Maschenweiten von 2, 1 und 0,5 mm gesiebt.

[0054] Beispiele 5 bis 10: Man verfährt wie in den Beispielen 1 bis 4 beschreiben, verwendet aber anstelle von Triclosan die folgenden Verbindungen:

Beispiel	antimikrobielle Wirksubstanz
5	Diclosan (Verbindung der Formel (6))
6	2,4-Dichlorphenol
20	Dichlorophen
7	Dichlorbenzylalkohol
8	Chlorhexidin
9	Kokosfettsäure-C ₈ -C ₁₈ -amidopropylbetaein
10	

25 Beispiel 11: Bestimmung der Oxidationsstabilität von Triclosan in verschiedenen Triclosan-Bentonit-Compound/
Waschmittelmischungen

[0055] Durchführung: Zur Herstellung einer Waschmittelformulierung werden die in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Waschmittelzusätze eingesetzt.

[0056] Die einzelnen Waschmittelzusätze werden trocken mit einer Standard-Waschmittelmischung gemischt, ebenso wird eine Referenzmischung Triclosan/Standardwaschmittel hergestellt. Die so hergestellten Waschmittel haben folgende Zusammensetzung:

35 x % Waschmittelzusatz
12 % Na-Perborat x 1 H₂O
3 % TAED

ad 100% ECE (= Standardwaschmittel der Firma Henkel)

40 [0057] Dieses Waschmittel hat folgende Zusammensetzung (%):

Lineares Na-alkylbenzolsulfonat	8,0	Mg-silikat	1,9
Talgalkohol-tetradekan-ethylenglykolether	2,9	Carboxymethylcellulose	1,2
Na-Seife	3,5	EDTA	0,2
Na-triphosphat	43,8	Na-sulfat	21,2
Na-silikat	7,5	Wasser	9,8

[0058] Die Referenzmischung hat folgende Zusammensetzung

50 0,15 % Triclosan
12 % Na-Perborat x 1 H₂O
3 % TAED
ECE ad 100%.

55 [0059] Der Sollgehalt an Triclosan in den Waschmittelzusammensetzungen wurde vor Testbeginn analytisch bestimmt.

Tabelle 1:

Waschmittelzusatzgem Beispiel	Menge [%]	Triclosan-Startwert [%]	Triclosan nach 4 Wochen/60°C [%]
1	5,8	0,16	0,07
2	6,2	0,17	0,08
3	7,3	0,20	0,13
4	8,1	0,21	0,13
Referenz	--	0,15	0,006

[0060] Die Ergebnisse zeigen, dass die den erfindungsgemäßen Waschmittelzusatz enthaltenden Waschmittel signifikant höhere Konzentrationen an antimikrobieller Wirksubstanz (Triclosan) aufweisen und damit wesentlich lagerstabiler sind als Waschmittel, die die antimikrobielle Wirksubstanz tel. quel. enthalten.

Patentansprüche

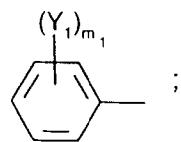
1. Waschmittelzusatz in Agglomeratform, dadurch gekennzeichnet ist, dass er mindestens ein quellfähiges Schichtsilikat, eine antimikrobielle Wirksubstanz und ein Tensid enthält.
2. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich ein Alkalosalz enthält.
3. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er
 - (a) 5 bis 60 Gew.% quellfähiges Schichtsilikat;
 - (b) 5 bis 35 Gew.% Tensid;
 - (c) 0,1 bis 20 Gew.% einer antimikrobiellen Wirksubstanz; und
 - (c) 0 bis 60 Gew.% Alkalosalz;
4. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er als quellfähiges Schichtsilikat ein natürliches oder synthetisches Tonmineral oder ein synthetisches schichtförmiges Natriumsilikat enthält.
5. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsilikat in einer Menge von 10 bis 50 Gew.% eingesetzt wird.
6. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid aus der Gruppe der anionischen und nichtionogenen Tenside ausgewählt ist.
7. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionogene Tenside Fettalkohol-Ethoxylate der Formel



in Betracht kommen, worin

R ein Kohlenwasserstoffrest von 10 bis 18, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen; oder ein Rest der Formel (2a)

5



EO eine Ethylenoxidgruppe;
10 Y₁ C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl;
m₁ 1 bis 4; und

y eine Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 3 bis 10;
15 bedeuten.

8. Waschmittelzusatz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionogenes Tensid eine Verbindung der Formel (2) eingesetzt wird, worin

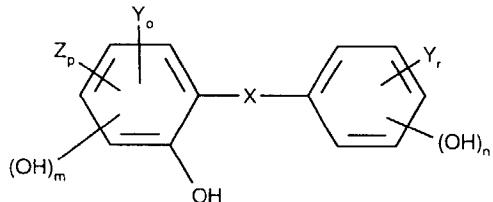
20 R C₁₂-C₁₅-Alkyl; oder einen Rest der Formel (2a); und
y 3 bis 10;

bedeuten.

25 9. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als antimikrobielle Wirksubstanz eine Verbindung der Formel

30

(3)



35

worin

40 X Sauerstoff, Schwefel oder -CH₂-,
Y Chlor oder Brom,
Z SO₂H, NO₂ oder C₁-C₄-Alkyl,
r 0 bis 3,
o 0 bis 3,
p 0 oder 1,
45 m 0 oder 1 und
n 0 oder 1 bedeuten, verwendet werden.

50 10. Waschmittelzusatz nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als antimikrobielle Wirksubstanz die Verbindung der Formel (3) verwendet wird, worin

X Sauerstoff, Schwefel oder -CH₂- und
Y Chlor oder Brom,
m 0,
n 0 oder 1,
55 o 1 oder 2,
r 1 oder 2 und
p 0

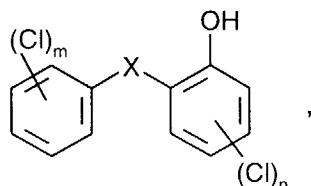
bedeuten.

11. Waschmittelzusatz nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass als antimikrobielle Wirksubstanz die Verbindung der Formel

5

10

(4)



verwendet wird, worin

15

X -O- oder -CH₂-;
m 1 bis 3; und
n 1 oder 2;

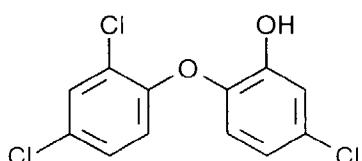
20

bedeuten.

12. Waschmittelzusatz nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel

25

(5)



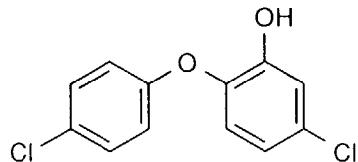
30

verwendet wird.

13. Waschmittelzusatz nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel

35

(6)



40

verwendet wird.

45

14. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass er als Alkalisalz Alkalisulfat enthält.

50

15. Verfahren zur Herstellung des Waschmittelzusatzes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

55

- (a) die antimikrobielle Wirksubstanz als wässrige Dispersion gleichzeitig mit dem Tensid zu dem Schichtsilikat gibt oder
- (b) mindestens einen Teil der antimikrobiellen Wirksubstanz zuvor in dem Tensid löst und die Lösung dem Schichtsilicat zusetzt.

55

16. Waschmittel, enthaltend den Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 14.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 0888

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 361 919 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 4. April 1990 * Seite 3, Zeile 29 – Seite 5, Zeile 22; Ansprüche 1-6; Beispiele 1,2 * ---	1,4-8,16	C11D3/00 C11D3/12 C11D1/72 C11D3/20 C11D11/00
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-431777 XP002059012 & JP 09 194899 A (LION CORP) , 29. Juli 1997 * Zusammenfassung * ---	1,4,6-8, 16	
A	WO 91 14762 A (HENKEL KGAA) 3. Oktober 1991 * Seite 3, Zeile 14 – Seite 8, Zeile 4; Ansprüche 1-9; Beispiele 1-3 * ---	2-8,14	
A	DE 195 38 028 A (SUED CHEMIE AG ;DALLI WERKE WAESCHE UND KOERPE (DE)) 17. April 1997 * Seite 3, Zeile 22 – Seite 5, Zeile 61; Ansprüche 1-15; Beispiele 1,2 * ---	2-8,15	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)
A	WO 90 00189 A (HENKEL KGAA) 11. Januar 1990 * Seite 4, Zeile 13 – Seite 10, Zeile 8; Ansprüche 1-9 * ---	2-8,14, 15	C11D
A	GB 2 182 051 A (INTEROX CHEMICALS LTD) 7. Mai 1987 * Seite 1, Zeile 30 – Seite 3, Zeile 13; Ansprüche 1-17; Beispiele 1-3,5,8-10,12 * ---	1-8,15 -/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	15. Dezember 1998		Ainscow, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	<p>WO 96 06153 A (CIBA GEIGY AG ;MOLDOVANYI LASZLO (CH)) 29. Februar 1996 (& EP-A-0777717) * Seite 2, Zeile 16 - Seite 3, Zeile 8; Ansprüche 1,3; Beispiel 4 *</p> <p>-----</p>	9-13	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15. Dezember 1998	Ainscow, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 0888

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-12-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0361919	A	04-04-1990	AU	619597 B	30-01-1992
			AU	4236089 A	05-04-1990
			DE	68926010 D	25-04-1996
			DE	68926010 T	22-08-1996
			ES	2084602 T	16-05-1996
			JP	2145858 A	05-06-1990
			JP	2633364 B	23-07-1997
			US	5300236 A	05-04-1994
WO 9114762	A	03-10-1991	DE	4009618 A	02-10-1991
			AT	108823 T	15-08-1994
			DE	59102283 D	25-08-1994
			EP	0544670 A	09-06-1993
			ES	2056643 T	01-10-1994
DE 19538028	A	17-04-1997	WO	9713831 A	17-04-1997
			EP	0856046 A	05-08-1998
WO 9000189	A	11-01-1990	DE	3822479 A	08-02-1990
			EP	0354331 A	14-02-1990
			EP	0425519 A	08-05-1991
GB 2182051	A	07-05-1987	KEINE		
WO 9606153	A	29-02-1996	AU	3345295 A	14-03-1996
			BG	101308 A	30-09-1997
			BR	9508775 A	23-12-1997
			CZ	9700556 A	11-06-1997
			EP	0777717 A	11-06-1997
			FI	970742 A	21-02-1997
			HU	76688 A	28-10-1997
			JP	10504592 T	06-05-1998
			SK	24497 A	09-07-1997