

(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.

EP 0 903 401 A1

Beschreibung

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

[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.

[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.

[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.

[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.

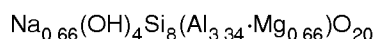
[0006] Gegebenenfalls enthält der Waschmittelzusatz neben dem quellfähigen Schichtsilikat, der antimikrobiellen Wirksubstanz und dem Tensid ein Alkalisalz, wie z.B. Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkali(poly)phosphat.

[0007] Der erfindungsgemässe Waschmittelzusatz enthält vorzugsweise

- (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.

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

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



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 Calciumform bzw. in Form eines mit Na^+ ausgetauschten Calcium-Montmorillonits verwendet werden.

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

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

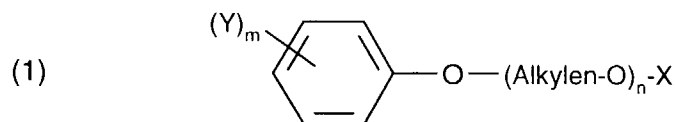
[0012] Das Schichtsilikat wird vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 30 bis 50 Gew.% eingesetzt.

[0013] Die quellfähigen Schichtsilicate 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.

[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

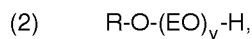


worin

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;

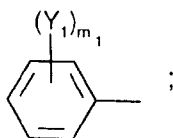
- Polystyrolsulfonate,
- Fettsäuretauride,
- alkylierten Diphenyloxid-mono- oder di-sulfonate,
- Sulfonate von Polycarbonsäureestern,
- mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester übergeführte Anlagerungsprodukte von 1 bis 60, vorzugsweise 2 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
- 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)



EO eine Ethylenoxidgruppe;

Y₁ C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl;

m₁ 1 bis 4;

und

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

bedeuten.

[0017] Weiterhin können als nichtionogene Tenside

- 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

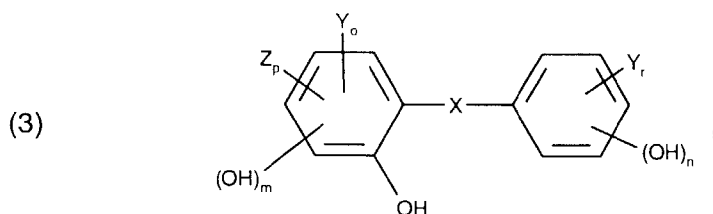
y 3 bis 10;

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



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,

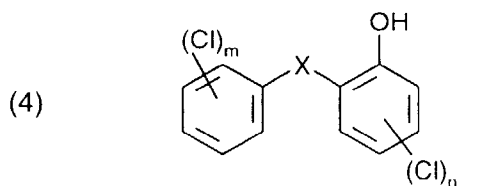
o 1 oder 2,

r 1 oder 2 und

p 0

bedeuten.

[0024] Besonders interessante Diphenylether entsprechen der Formel



worin

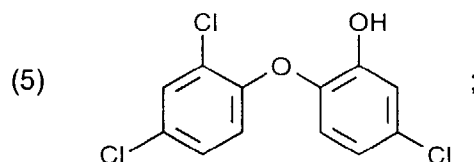
X -O- oder -CH₂-;

m 1 bis 3; und

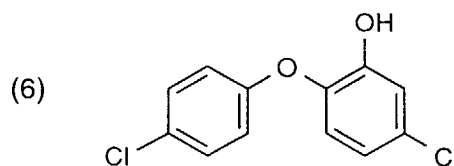
n 1 oder 2;

bedeuten.

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



oder die Verbindung der Formel



(Diclosan).

[0026] Weiterhin können in dem erfindungsgemässen Waschmittelzusatz als antimikrobielle Wirksubstanz Phenol-derivate, Benzylalkohole, Chlorhexidin, C₁₂-C₁₄-Alkylbetaine, C₈-C₁₈-Fettsäureamidoalkylbetaine, amphotere Tenside, Trihalogencarbanilide 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 erfindungsgemässe Waschmittelzusatz kann eine oder eine Mischung von mehreren antimikrobiellen Wirksubstanzen enthalten.

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

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

[0030] Wegen der hygroskopischen 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 Alkalisalz.

10

[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 abgepudert 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 Klebrigkeit beschichtet werden.

15

[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.

20

[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.

25

[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.

30

[0039] Wird die antimikrobielle Wirksubstanz als wässrige Dispersion zugegeben, so agglomeriert die Mischung bei einem Wassergehalt von etwa 20 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamt Mischung. Nach einer Mischzeit von ca. 2 bis 5 Minuten erhält man ein Agglomerat, das in einem geeigneten Trockner, vorzugsweise in einem Fliessbett Trockner 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.

35

[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.

40

[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 Klebrigkeit des Agglomerats soweit herabgesetzt, dass das Agglomerat im Fliessbett getrocknet und wie beschrieben, abgesiebt werden kann.

45

[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.

50

[0043] Der so hergestellte erfindungsgemässe 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 Alkalisalz 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.

55

[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.

[0045] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken.

Herstellung des erfindungsgemässen Waschmittelzusatzes

Beispiel 1:

5 [0046]

60 g	Bentonit werden mit
20,0 g	Natriumsulfat (wasserfrei) in einem Mixerglas mit Flügelrührer 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.

[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 Flügelrührer 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.

[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 Flügelrührer 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
8,1g	deionisiertes Wasser tropfenweise über das Loch im Mixerglas hinzu und vermengt die Masse gut. Es entsteht ein gräuliches Granulat.

[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
------	---------------------

EP 0 903 401 A1

(fortgesetzt)

20,0 g	Natriumsulfat (wasserfrei) in einem Mixerglas mit Flügelrührer ca. 2 min verrührt. Innerhalb einer Minute lässt man eine Lösung aus
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
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
7	Dichlorophen
8	Dichlorbenzylalkohol
9	Chlorhexidin
10	Kokosfettsäure-C ₈ -C ₁₈ -amidopropylbetain

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:

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

ad 100% ECE (= Standardwaschmittel der Firma Henkel)

[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-triposphat	43,8	Na-sulfat	21,2
Na-silikat	7,5	Wasser	9,8

[0058] Die Referenzmischung hat folgende Zusammensetzung

0.15 % Triclosan
12 % Na-Perborat x 1 H₂O
3 % TAED
ECE ad 100%.

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

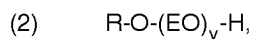
Tabelle 1:

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.

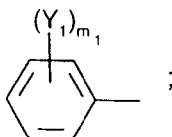
Patentansprüche

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 Alkalisalz 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.% Alkalisalz;
 enthält.
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)



EO eine Ethylenoxidgruppe;

Y_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, Aryl oder Aralkyl;

m_1 1 bis 4; und

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

bedeuten.

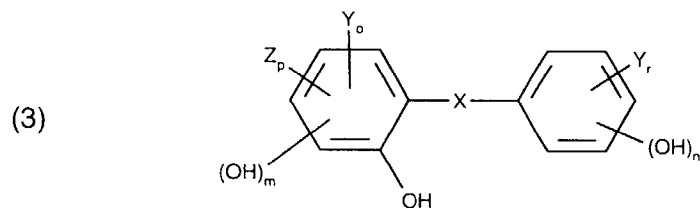
8. Waschmittelzusatz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionogenes Tensid eine Verbindung der Formel (2) eingesetzt wird, worin

R C_{12} - C_{15} -Alkyl; oder einen Rest der Formel (2a); und

y 3 bis 10;

bedeuten.

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



worin

X Sauerstoff, Schwefel oder $-CH_2-$,

Y Chlor oder Brom,

Z SO_2H , NO_2 oder C_1 - C_4 -Alkyl,

r 0 bis 3,

o 0 bis 3,

p 0 oder 1,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten, verwendet werden.

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

X Sauerstoff, Schwefel oder $-CH_2-$ und

Y Chlor oder Brom,

m 0,

n 0 oder 1,

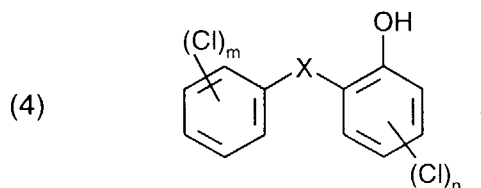
o 1 oder 2,

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



verwendet wird, worin

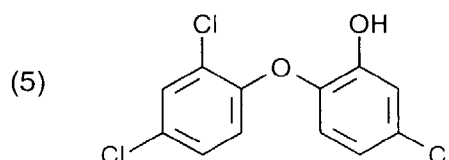
X -O- oder -CH₂-;

m 1 bis 3; und

n 1 oder 2;

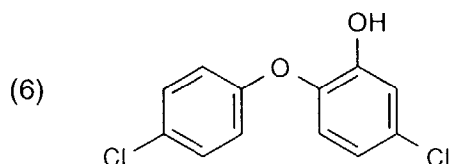
bedeuten.

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



verwendet wird.

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



verwendet wird.

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

15. Verfahren zur Herstellung des Waschmittelzusatzes nach Anspruch 1, 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.

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	Betrifft 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 DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Dezember 1998	
		Prüfer Ainscow, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (PC403)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 0888

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	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 * -----	9-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Dezember 1998	
		Prüfer Ainscow, J	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1603 03.82 (P44C03)

**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

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82