



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 903 401 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**06.08.2003 Patentblatt 2003/32**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/00**, C11D 3/12,  
C11D 1/72, C11D 3/20,  
C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **98810888.2**

(22) Anmeldetag: **08.09.1998**

(54) **Antimikrobieller Waschmittelzusatz**

Antimicrobial additive for washing agents

Additif antimicrobien pour détergents

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.03.1999 Patentblatt 1999/12**

(73) Patentinhaber: **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)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 361 919** **WO-A-90/00189**  
**WO-A-91/14762** **WO-A-96/06153**  
**DE-A- 19 538 028** **GB-A- 2 182 051**

- **DATABASE WPI Derwent Publications Ltd.,**  
**London, GB; AN 97-431777 XP002059012 & JP**  
**09 194899 A (LION CORP) , 29. Juli 1997**

**EP 0 903 401 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen antimikrobiellen Waschmittelzusatz, und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

[0002] DE-A-195 38 028 beschreibt ein Waschmittelzusatz, der ein quellfähiges Schichtsilikat, einen optischen Aufheller und ein Tensid enthält.

[0003] Waschmittelteilchen bestehend aus nichtionischem Tensid und Smectit oder Zeolith sind in GB-A-2182051 beschrieben.

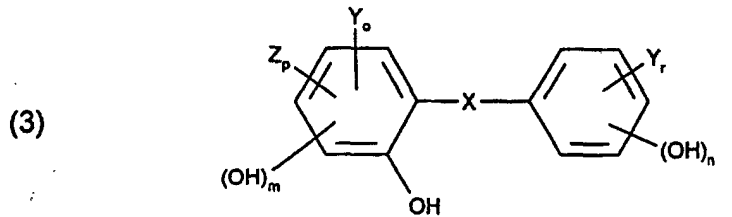
[0004] JP-A-91 94 899 offenbart Waschmittelzusammensetzungen enthaltend ein nichtionisches Tensid, einen öl-absorbierenden Carrier, ein Tonmaterial und eine antimikrobielle Substanz.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Waschmittelzusatz in Agglomeratform, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er mindestens ein quellfähiges Schichtsilikat, eine antimikrobielle Wirksubstanz der Formel



worin

- X Sauerstoff, Schwefel oder -CH<sub>2</sub>-,
- Y Chlor oder Brom,
- Z SO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,
- r 0 bis 3,
- o 0 bis 3,
- p 0 oder 1,
- m 0 oder 1 und
- n 0 oder 1 bedeuten,

und ein Tensid enthält.

[0009] 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.

[0010] 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.

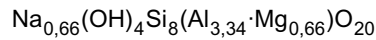
[0011] Vorzugsweise stellt das quellfähige Schichtsilikat ein natürliches oder synthetisches Tonmineral oder ein syn-

## EP 0 903 401 B1

thetisches schichtförmiges Natriumsilikat dar. Das quellfähige Tonmineral ist vorzugsweise Montmorillonit, Beidelit, Saponit oder Hectorit.

**[0012]** Ganz besonders wird als Schichtsilicat feingemahlener Bentonit verwendet. Bentonit enthält als Hauptmineral Montmorillonit, welcher ein quellfähiges dioktaedrisches natürliches Schichtsilikat der Formel

5



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  $\text{Al}^{3+}$  teilweise isomorph durch  $\text{Mg}^{2+}$  ersetzt. Der hierdurch entstehende Ladungsüberschuss wird zwischen den Schichten durch  $\text{Na}^+$  bzw.  $\text{Ca}^{2+}$  ausgeglichen. Der Montmorillonit kann in der Natrium- oder Calciumform bzw. in Form eines mit  $\text{Na}^+$  ausgetauschten Calcium-Montmorillonits verwendet werden.

10

**[0013]** Das Bentonitpulver weist vorzugsweise einen Restfeuchtegehalt von etwa 10 Gew.% und einen Siebrückstand von maximal 30% auf 45 $\mu\text{m}$  auf.

15

**[0014]** 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).

**[0015]** Das Schichtsilikat wird vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 30 bis 50 Gew.% eingesetzt.

20

**[0016]** 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.

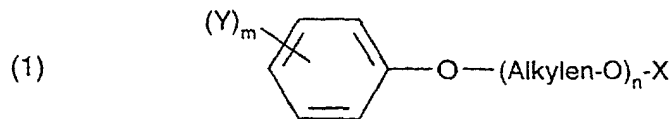
**[0017]** Vorzugsweise ist das erfindungsgemäss verwendete Tensid ein anionisches oder nichtionogenes Tensid.

25

**[0018]** Als anionische Tenside kommen vorzugsweise Verbindungen in Betracht, die aus der Gruppe der

- sauren Ester oder deren Salze von Alkylendioxidaddukten der Formel

30



35

worin

X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure und

40

Y  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten,

"Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und

m 1 bis 4 und

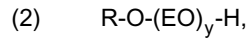
n 4 bis 50 sind;

45

- 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.

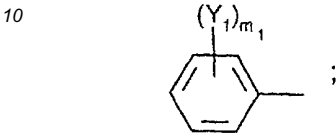
55

**[0019]** Als nichtionogene Tenside kommen vorzugsweise Fettalkohol-Ethoxylate der Formel



in Betracht, worin

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



15 EO eine Ethylenoxidgruppe;  
 Y<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Aryl oder Aralkyl;  
 m<sub>1</sub> 1 bis 4;  
 und  
 20 y eine Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 3 bis 10;

bedeuten.

**[0020]** Weiterhin können als nichtionogene Tenside

- 25 - 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.  
 30

**[0021]** Es können auch gezielt Mischungen aus den oben genannten anionischen und nichtionogenen Tensiden hergestellt und erfindungsgemäss verwendet werden.

**[0022]** Bevorzugt werden nichtionogene Tenside der Formel (2) eingesetzt, worin

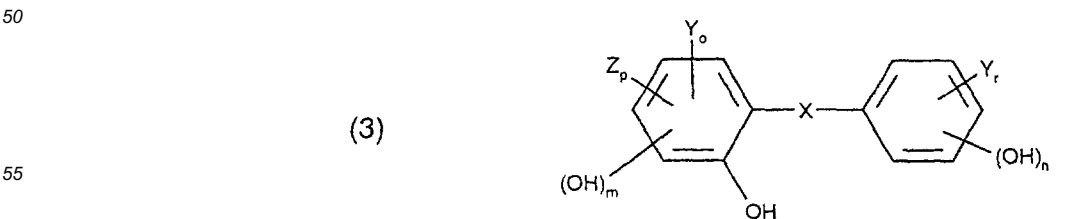
35 R C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel (2a); und  
 y 3 bis 10;

bedeuten.

40 **[0023]** 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.

45 **[0024]** 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.

**[0025]** Bei den antimikrobiellen Wirksubstanzen handelt es sich um Verbindungen der Formel



worin

X Sauerstoff, Schwefel oder -CH<sub>2</sub>-,

Y Chlor oder Brom,

5 Z SO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

r 0 bis 3,

0 0 bis 3,

p 0 oder 1,

m 0 oder 1 und

10 n 0 oder 1 bedeuten.

**[0026]** Solche Verbindungen sind in WO-A-96/06153 beschrieben.

**[0027]** Besonders interessant sind Verbindungen der Formel (3), worin

15 X Sauerstoff, Schwefel oder -CH<sub>2</sub>- und

Y Chlor oder Brom,

m 0,

n 0 oder 1,

o 1 oder 2,

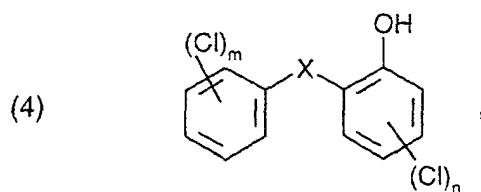
20 r 1 oder 2 und

p 0

bedeuten.

**[0028]** Besonders interessante Diphenylether entsprechen der Formel

25



35 worin

X -O- oder -CH<sub>2</sub>-;

m 1 bis 3; und

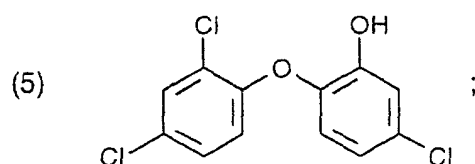
n 1 oder 2;

40

bedeuten.

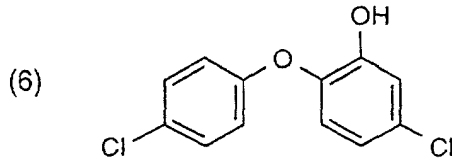
**[0029]** Ganz besonders bevorzugt ist die Verbindung -2,4,4'-Trichloro-2-hydroxydiphenylether (Triclosan), entsprechend der Formel

45



oder die Verbindung der Formel

55



(Diclosan).

**[0030]** Der erfindungsgemässe Waschmittelzusatz kann eine oder eine Mischung von mehreren antimikrobiellen Wirksubstanzen enthalten.

**[0031]** Als Alkalisalze kommen insbesondere Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkali(poly)phosphat in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze in Betracht. Ganz besonders bevorzugt ist Natriumsulfat.

**[0032]** 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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.

**[0035]** 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 Wirksubstanzen als wässrige Dispersion gleichzeitig mit dem Tensid zu dem Schichtsilikat gibt oder

(b) mindestens einen Teil der antimikrobiellen Wirksubstanzen zuvor in dem Tensid löst und die Lösung dem Schichtsilicat zusetzt.

**[0036]** Vorzugsweise mischt man das quellfähige Schichtsilikat vor der Zugabe der antimikrobiellen Wirksubstanzen/Tensids mit dem Alkalisalz.

**[0037]** Die Pulverkomponenten können z.B. in einem Intensivmischer, z.B. in einem Eirich-Mischer miteinander gemischt werden. Anschliessend werden gleichzeitig oder nacheinander die antimikrobielle Wirksubstanzen (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 abgedepulvert 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.

**[0038]** Das erhaltene Agglomerat ist in Wasser gut dispergierbar. Die antimikrobielle Wirksubstanzen ist vor den im Waschmittel enthaltenen Oxidationsmitteln geschützt und nach der Auflösung des Agglomerats in der Waschlauge verfügbar.

**[0039]** 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.

**[0040]** Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist nachfolgend beschrieben.

**[0041]** 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 Wirksubstanzen bzw. ein Gemisch verschiedener antimikrobieller Wirksubstanzen als wässrige Dispersion (slurry) zugegeben. Alternativ kann eine Lösung der antimikrobiellen Wirksubstanzen in einer Tensidlösung zu dem Pulvergemisch gegeben werden.

**[0042]** Wird die antimikrobielle Wirksubstanzen als wässrige Dispersion zugegeben, so agglomeriert die Mischung bei einem Wassergehalt von etwa 20 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge. Nach einer Mischzeit von ca. 2 bis 5 Minuten erhält man ein Agglomerat, das in einem geeigneten Trockner, vorzugsweise in einem Fließbettrockner 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.

5 **[0043]** 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. Disper-

10 sion der antimikrobiellen Wirksubstanz im Tensid wird unter intensiver Durchwirbelung zum Pulver gegeben, wobei gleichzeitig weitere Anteile der antimikrobiellen Wirksubstanz in wässriger Dispersion zugegeben werden.

**[0044]** Nach einer Mischzeit von ca. 2 bis 5 Minuten bildet sich ein Agglomerat, welches jedoch durch die Anwesen-

15 heit 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, abgeseibt werden kann.

**[0045]** Als zusätzlicher Schritt kann das abgeseibte Agglomerat in einen Trommelmischer (z.B. einem Trommelmis-

20 scher 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 zuge-

Beim Mischen des Agglomerats mit dem Pulver lagert sich letzteres an der äusseren Oberfläche des Agglomerats an.

**[0046]** 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

25 enthaltenen Schichtsilikats zerfallen die Agglomerate rasch in Wasser. Die Aktivkomponenten Tensid und antimikro-

bielle 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.

**[0047]** Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Waschmittelzusatzes besteht darin, dass durch das Aufbringen

auf einen Träger die Dosiergenauigkeit der Wirksubstanz bei der Waschmittelherstellung erhöht wird.

**[0048]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken.

Herstellung des erfindungsgemässen Waschmittelzusatzes

30 Beispiel 1:

**[0049]**

35	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 <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Oxoalkoholethoxylat mit 5 Ethylenoxideinheiten zutropfen.
40		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.

45 **[0050]** Das Muster wird 4 Stunden bei 65°C im Vakuum getrocknet und anschliessend über 3 Siebe mit Maschen-

weiten von 2, 1 und 0,5 mm gesiebt.

Beispiel 2

50 **[0051]**

	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
55	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

## EP 0 903 401 B1

(fortgesetzt)

5,4 g	deionisiertes Wasser tropfenweise über das Loch im Mixerglas hinzu und vermengt die Masse gut. Es entsteht ein gräuliches Granulat.
-------	---

5 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

#### [0052]

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 <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -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.

20 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

#### [0053]

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
20,0 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.

30 **[0054]** 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.

35 **[0055]** 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	Dichlorophen

45 Beispiel 7: Bestimmung der Oxidationsstabilität von Triclosan in verschiedenen Triclosan-Bentonit-Compound/Waschmittelmischungen

50 **[0056]** Durchführung: Zur Herstellung einer Waschmittelformulierung werden die in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Waschmittelzusätze eingesetzt.

55 **[0057]** Die einzelnen Waschmittelzusätze werden trocken mit einer Standard-Waschmittelmischung gemischt, ebenso wird eine Referenzmischung Triclosan/Standardwaschmittel hergestellt. Die so hergestellten Waschmittel haben folgende Zusammensetzung:



EP 0 903 401 B1

- x % Waschmittelzusatz
- 12 % Na-Perborat x 1 H<sub>2</sub>O
- 3 % TAED

5 ad 100% ECE (= Standardwaschmittel der Firma Henkel)

[0058] Dieses Waschmittel hat folgende Zusammensetzung (%):

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

15 [0059] Die Referenzmischung hat folgende Zusammensetzung

0.15 %	Triclosan
12 %	Na-Perborat x 1 H <sub>2</sub> O
3 %	TAED
ECE	ad 100%.

[0060] Der Sollgehalt an Triclosan in den Waschmittelzusammensetzungen wurde vor Testbeginn analytisch bestimmt.

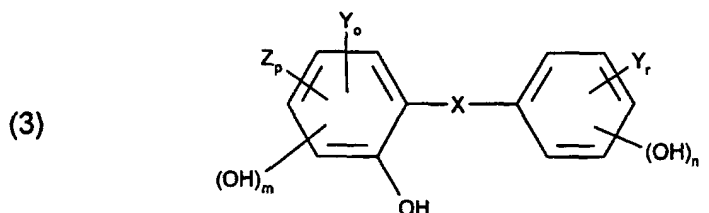
Tabelle 1:

Waschmittelzusatz gem 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

[0061] 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, dass** er mindestens ein quellfähiges Schichtsilikat, eine antimikrobielle Wirksubstanz der Formel



worin

- X Sauerstoff, Schwefel oder -CH<sub>2</sub>-,
- Y Chlor oder Brom,

Z SO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
 r 0 bis 3,  
 o 0 bis 3,  
 p 0 oder 1,  
 m 0 oder 1 und  
 n 0 oder 1 bedeuten,

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;

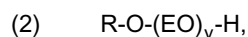
enthält.

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.

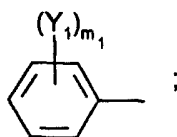
6. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensid aus der Gruppe der anionischen und nichtionogenen Tenside ausgewählt ist.

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<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Aryl oder Aralkyl;  
 m<sub>1</sub> 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

EP 0 903 401 B1

R C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel (2a); und  
 y 3 bis 10;

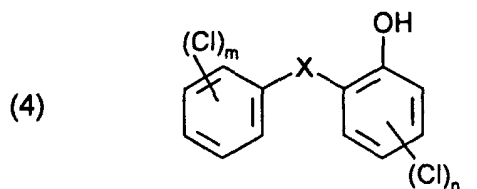
bedeuten.

5  
 9. Waschmittelzusatz nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als antimikrobielle Wirksubstanz die Verbindung der Formel (3) verwendet wird, worin

10 X Sauerstoff, Schwefel oder -CH<sub>2</sub>- und  
 Y Chlor oder Brom,  
 m 0,  
 n 0 oder 1,  
 o 1 oder 2,  
 r 1 oder 2 und  
 15 p 0

bedeuten.

20 10. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als antimikrobielle Wirksubstanz die Verbindung der Formel

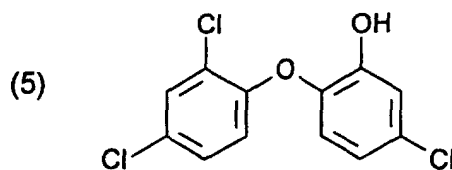


30 verwendet wird, worin

X -O- oder -CH<sub>2</sub>-;  
 m 1 bis 3; und  
 n 1 oder 2;

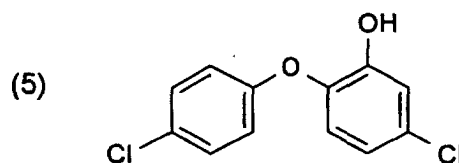
35 bedeuten.

40 11. Waschmittelzusatz nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel



verwendet wird.

50 12. Waschmittelzusatz nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel



verwendet wird.

13. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Alkalisalz Alkalisulfat enthält.

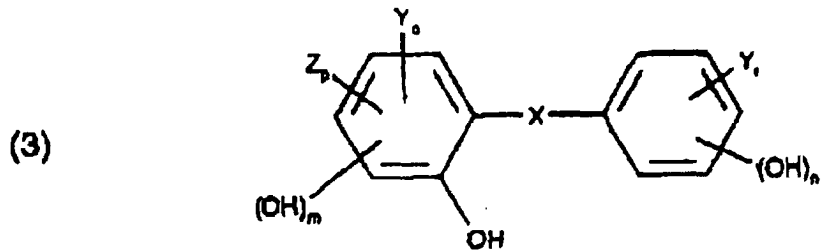
14. Verfahren zur Herstellung des Waschmittelzusatzes nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

(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 Schichtsilikat zusetzt.

**Claims**

1. Laundry detergent additive in agglomerate form, **characterized in that** it comprises at least one swellable phyllosilicate, an active antimicrobial substance of the formula



in which

- X is oxygen, sulphur or -CH<sub>2</sub>-,
- Y is chloro or bromo,
- Z is SO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub> or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl,
- r is 0 to 3,
- o is 0 to 3,
- p is 0 or 1,
- m is 0 or 1 and
- n is 0 or 1,

and a surfactant.

2. Laundry detergent additive according to Claim 1, **characterized in that** it further comprises an alkali metal salt.

3. Laundry detergent additive according to Claim 1 or 2, **characterized in that** it contains

- (a) from 5 to 60% by weight of swellable phyllosilicate;
- (b) from 5 to 35% by weight of surfactant;
- (c) from 0.1 to 20% by weight of an active antimicrobial substance; and
- (d) from 0 to 60% by weight of alkali metal salt.

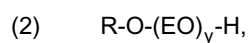
4. Laundry detergent additive according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** as swellable phyllosilicate it comprises a natural or synthetic clay mineral or a synthetic layered sodium silicate.

5. Laundry detergent additive according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the phyllosilicate is used in an amount of from 10 to 50% by weight.

6. Laundry detergent additive according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the surfactant is selected from

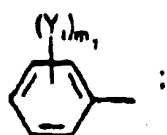
the group of anionic and nonionic surfactants.

7. Laundry detergent additive according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** suitable nonionic surfactants include fatty alcohol ethoxylates of the formula



in which

R is a hydrocarbon radical of from 10 to 18, in particular from 12 to 18, carbon atoms; or is a radical of the formula (2a)



EO is an ethylene oxide group;

$Y_1$  is  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl or is aryl or aralkyl;

$m_1$  is 1 to 4;

and

y is a number from 2 to 20, in particular from 3 to 10.

8. Laundry detergent additive according to Claim 7, **characterized in that** as nonionic surfactant a compound of the formula (2) is used in which

R is  $C_{12}$ - $C_{15}$  alkyl; or is a radical of the formula (2a); and

y is 3 to 10.

9. Laundry detergent additive according to Claim 8, **characterized in that** as active antimicrobial substance the compound of the formula (3) is used in which

X is oxygen, sulphur or  $-CH_2-$  and

Y is chloro or bromo,

m is 0,

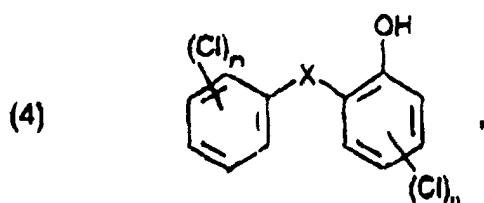
n is 0 or 1,

o is 1 or 2,

r is 1 or 2 and

p is 0.

10. Laundry detergent additive according to Claim 1, **characterized in that** as active antimicrobial substance the compound of the formula



is used in which

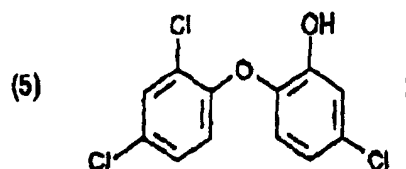
X is -O- or -CH<sub>2</sub>-;

m is 1 to 3; and

5 n is 1 or 2.

11. Laundry detergent additive according to Claim 10, **characterized in that** the compound of the formula

10



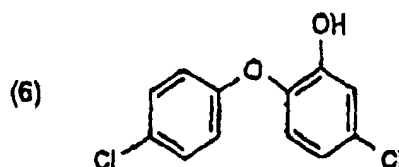
15

is used.

20

12. Laundry detergent additive according to Claim 10, **characterized in that** the compound of the formula

25



30

is used.

35

13. Laundry detergent additive according to one of Claims 1 to 12, **characterized in that** it comprises alkali metal sulphate as an alkali metal salt.

14. Process for preparing the laundry detergent additive according to Claim 1, **characterized in that**

40

(a) the active antimicrobial substance is added as an aqueous dispersion simultaneously with the surfactant to the phyllosilicate or

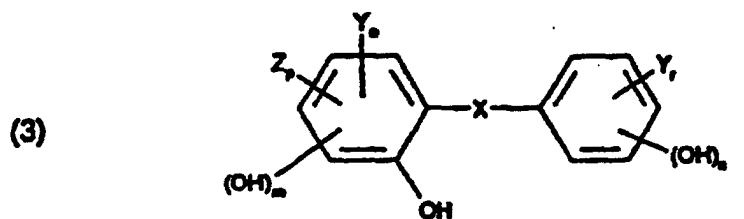
(b) at least part of the active antimicrobial substance is dissolved beforehand in the surfactant and the solution is added to the phyllosilicate.

### Revendications

45

1. Additif de détergent sous forme agglomérée, **caractérisé en ce qu'il** renferme au moins un phyllosilicate gonflable, une substance active anti-microbienne de formule

50



55

où

X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe -CH<sub>2</sub>-,

Y représente un atome de chlore ou de brome,

5 Z représente un groupe SO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub> ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

r va de 0 à 3,

o va de 0 à 3,

p vaut 0 ou 1,

m vaut 0 ou 1 et

10 n vaut 0 ou 1

et un agent de surface.

2. Additif de détergent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** renferme en plus un sel alcalin.

15

3. Additif de détergent selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** renferme

(a) de 5 à 60 % en poids d'un phyllosilicate gonflable ;

(b) de 5 à 35 % en poids d'un agent de surface ;

20

(c) de 0,1 à 20 % en poids d'une substance active anti-microbienne ; et

(d) de 0 à 60 % en poids d'un sel alcalin.

4. Additif de détergent selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** renferme en tant que phyllosilicate gonflable un minéral argileux naturel ou synthétique ou un silicate de sodium stratifié synthétique.

25

5. Additif de détergent selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** utilise le phyllosilicate dans une quantité de 10 à 50 % en poids.

6. Additif de détergent selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent de surface est pris dans le groupe d'agents de surface anioniques et non ionogènes.

30

7. Additif de détergent selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**, en tant qu'agent de surface non ionogènes, entrent en ligne de compte des oxéthylates d'alcools gras de formule

35

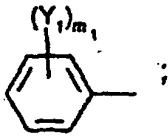


où

40

R représente un reste hydrocarboné comprenant 10 à 18 atomes de carbone, en particulier de 12 à 18 atomes de carbone ; ou un reste de formule (2a)

45



50

OE est un groupe oxyde d'éthylène ;

Y<sub>1</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, aryle ou aralkyle ;

m<sub>1</sub> va de 1 à 4 ;

et

y va de 2 à 20, en particulier de 3 à 10.

55

8. Additif de détergent selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'on** utilise en tant qu'agent de surface non ionogène un composé de formule (2), où

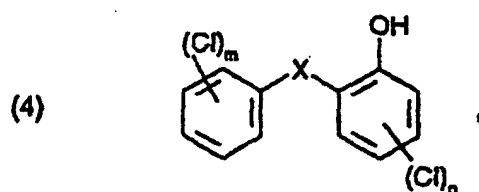
EP 0 903 401 B1

R représente un groupe alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> ; ou un reste de formule (2a) ; et  
y va de 3 à 10.

9. Additif de détergent selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'on** utilise en tant que substance active anti-microbienne le composé de formule (3), où

X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe -CH<sub>2</sub>-,  
Y représente un atome de chlore ou de brome,  
m vaut 0,  
n vaut 0 ou 1,  
o vaut 1 ou 2,  
r vaut 1 ou 2 et  
p vaut 0.

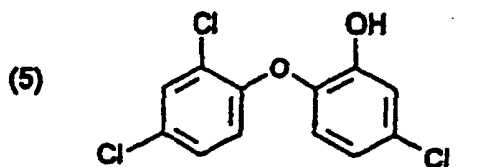
10. Additif de détergent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise en tant substance active le composé de formule



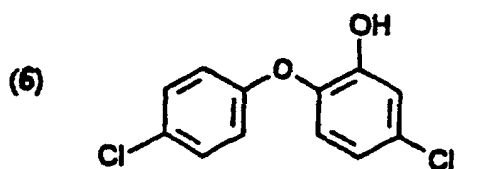
où

X représente un groupe -O- ou -CH<sub>2</sub>-,  
m va de 1 à 3 ; et  
n vaut 1 ou 2.

11. Additif de détergent selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'on** utilise le composé de formule



12. Additif de détergent selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'on** utilise le composé de formule



13. Additif de détergent selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'il** renferme un sulfate alcalin en tant que sel alcalin.

14. Procédé pour la préparation de l'additif de détergent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**

(a) on ajoute au phyllosilicate la substance active anti-microbienne sous forme de dispersion aqueuse con-



**EP 0 903 401 B1**

jointement avec l'agent de surface ou

(b) on dissout d'abord au moins une partie de la substance active anti-microbienne dans l'agent de surface et on ajoute la solution au phyllosilicate.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55