

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **80810343.6**

51 Int. Cl.³: **C 11 D 9/50**
C 11 D 9/28, C 11 D 9/36

22 Anmeldetag: **10.11.80**

30 Priorität: **16.11.79 CH 10253/79**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.81 Patentblatt 81/22

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: **Moesch, Boris**
Arlesheimerstrasse 8
CH-4153 Reinach(CH)

54 **Seifenstück mit antimikrobieller Wirkung und Verfahren zur Verminderung seiner Verfärbung.**

57 Seifenstück, das als antimikrobiellen Wirkstoff einen halogenierten o-Hydroxydiphenyläther sowie ein praktisch wasserunlösliches, nicht gefärbtes Silikat enthält, welches die durch den antimikrobiellen Wirkstoff im Sonnenlicht hervorgerufene Verfärbung der Seife vermindert, sowie ein Verfahren zur Verbesserung des Aspektes von derartige antimikrobielle Wirkstoffe enthaltenden Seifenstücken durch Zusetzen eines praktisch wasserunlöslichen, nicht gefärbten Silikats, gegebenenfalls in Verbindung mit einer Fettsäure mit 8-22 C-Atomen oder/und eines N-Acylsarkosins, zur Grundseifenmasse.

EP 0 029 805 A1

-1-

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

1-12604/=

Seifenstück mit antimikrobieller Wirkung

Die vorliegende Erfindung betrifft Seifenstücke mit antimikrobieller Wirksamkeit sowie ein Verfahren zur Verminderung der durch den antimikrobiellen Wirkstoff hervorgerufenen Verfärbung der Seife bzw. zur Verbesserung des Aspektes der genannten Seifenstücke.

Halogenierte Phenole sind als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt, die auch in Seifen eingearbeitet werden können, um diesen z.B. eine desinfizierende Wirkung zu verleihen. Viele solcher Phenolverbindungen, wie z.B. halogenierte o-Hydroxydiphenyläther, die ausgezeichnete antimikrobielle Wirkstoffe darstellen und daher auch in Seifen hervorragende Effekte erzielen (siehe z.B. britische Patentschrift 1,024,022), haben den Nachteil, dass sie die Seifenstücke vergilben, wenn diese dem Licht ausgesetzt werden. Auf diese Weise kommt es zu einem unerwünschten unansehnlichen Aspekt der Seifenstücke.

Es wurden bereits Methoden zur Verringerung bzw. Vermeidung dieses Nachteils vorgeschlagen. So lehrt die U.S. Patentschrift 3,284,362, in die Seifen aromatische Carbonsäuren als Lichtschutzmittel einzuarbeiten, wodurch eine gewisse Verbesserung der Seifenqualität erreicht wird.

In der britischen Patentschrift 1,175,408 wird vorgeschlagen, freie geradkettige Fettsäuren in halogenierte o-Hydroxydiphenyläther enthaltende Seifen einzuverleiben. Eine gewisse Qualitätsverbesserung der Seifenstücke ist damit zu erreichen, ohne dass dadurch das Problem völlig gelöst werden konnte. Viele der genannten Fettsäuren sind in

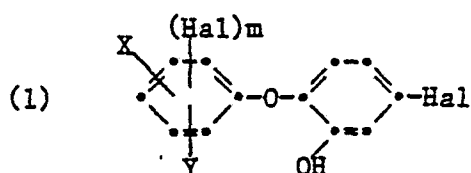
-2-

sogenannten "überfetteten Seifen" oft ein fester Bestandteil der fertigen Seifenstücke.

Schliesslich ist aus der U.S. Patentschrift 4,115,294 bekannt, dass ein Zusatz von N-Acylsarkosinderivaten die Lichtempfindlichkeit von halogenierte o-Hydroxydiphenyläther enthaltenden Seifen herabsetzt und damit die Verschlechterung des Aspektes bei Belichtung in Grenzen hält.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, das eingangs erwähnte Problem zu lösen. Es wurde dabei überraschenderweise gefunden, dass der Zusatz von praktisch wasserunlöslichen, nicht gefärbten Silikaten zur Seifenmasse die Verfärbung der Seife unter Lichteinwirkung besonders wirksam zu vermindern imstande ist, und zwar in wesentlich höherem Masse als es die vorstehend beschriebenen bekannten Methoden bewirken können.

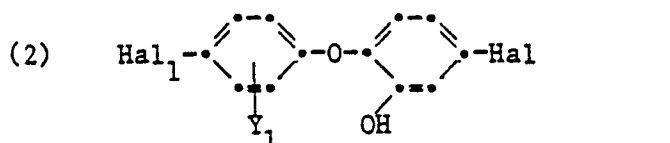
Das erfindungsgemässe Seifenstück mit antimikrobieller Wirkung, das einen halogenierten o-Hydroxydiphenyläther der Formel



worin X Halogen, Methyl, Methoxy oder Hydroxy, Y Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl, Hal ein Halogenatom und m die Zahl 0, 1 oder 2 bedeuten, als antimikrobiellen Wirkstoff enthält, ist dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein praktisch wasserunlösliches, nicht gefärbtes Silika enthält.

Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe in erfindungsgemässen Seifenstücken entsprechen der Formel

-3-



worin Hal und Hal₁ jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom und Y₁ Wasserstoff oder Halogen bedeuten.

Als Halogene in Formel (1) und (2) kommen Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor in Betracht.

Als antibakterielle Verbindungen der Formel (1) bzw. (2) seien beispielsweise erwähnt: 3',4,4'-Trichlor-2-hydroxydiphenyläther, 4,4'-Dichlor-2-hydroxydiphenyläther, 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxydiphenyläther, 4-Chlor-4'-iod-2-hydroxydiphenyläther, 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxydiphenyläther, 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxydiphenyläther, 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxydiphenyläther, 4,4'-Dibrom-2-hydroxydiphenyläther, 4,2'-4'-Trichlor-2-hydroxydiphenyläther und 4,4',5'-Trichlor-2-hydroxydiphenyläther.

Die antimikrobiellen Verbindungen der Formel (1) können auch zusammen mit anderen antimikrobiellen Verbindungen, wie halogenierten Hydroxy-diphenylmethanen, halogenierten Salicylaniliden, halogenierten Diphenylharnstoffen, wie Trichlorcarbanilid, Tribromsalicylanilid, Dibromsalicylanilid und dem Zinksalz des 1-Hydroxy-2-pyridinthions, in den erfindungsgemässen Seifenstücken enthalten sein.

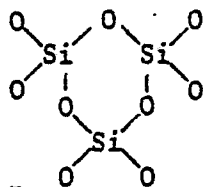
Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Seifenstücke enthalten als antimikrobiell wirksame Verbindung 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxydiphenyläther.

Die erfindungsgemässen Seifenstücke enthalten den antimikrobiellen Wirkstoff (oder Mischungen von mehreren antimikrobiell wirksamen Stoffen) im allgemeinen in einer Konzentration von 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes.

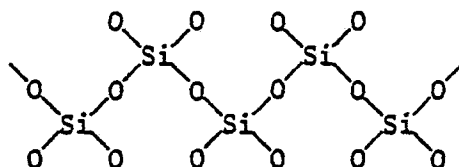
Das in den erfindungsgemässen Seifenstücken vorhandene, in Wasser praktisch unlösliche und nicht gefärbte Silikat kann jedes aus den Lehrbüchern der anorganischen Chemie bekannte Silikat mit der vorgenannten Spezifikation sein. Beispiele hiefür sind:

1) Orthosilikate mit dem Anion SiO_4^{4-} , Metasilikate mit dem Anion SiO_3^{2-} , Pyro- oder Disilikate mit dem Anion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

2) Silikate mit Ringstrukturen, in welchen 3 oder mehr Tetraeder 2 Ecken mit anderen Tetraedern gemeinsam haben, wie z.B. solche der Formel



3) Silikate mit "unendlichen" Ketten, etwa solche, die der Ausschnittformel



entsprechen. Diese Ketten haben, ähnlich wie die vorgenannten ringförmigen Strukturen, die Bruttoformel $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$.

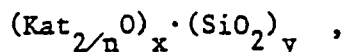
4) Silikate, in denen 3 Ecken für jeden Tetraeder gemeinsam sind, wodurch zweidimensionale, "unendliche" Flächen mit abwechselnd einem Sauerstoff- und einem Siliciumatom entstehen.

5) Silikate, in denen die SiO_4 -Tetraeder alle 4 Ecken gemeinsam haben, wodurch 3-dimensionale Skelette entstehen, die durch völlig vernetzte Ketten aus alternierenden Sauerstoff- und Siliciumatomen bestehen.

Als Kationen für die vorstehend genannten Silikatstrukturen kommen alle jene in Betracht, die die damit gebildeten Silikate nicht färben und sie nicht wasserlöslich machen. Vor allem kommen zweiwertige Ionen in Betracht, insbesondere Erdalkalimetallionen wie Ca, Mg, Ba. Besonders bevorzugt sind Magnesiumsilikate.

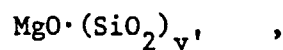
Selbstverständlich können auch gemischte Silikate mit mehreren Kationen verwendet werden, z.B. mit Na, K, Al usw., ebenso wie Mischsalze mit anderen Anionen (z.B. OH^- , Cl^- , F^- usw.). Siliciumatome in polymeren Silikatanionen können teilweise auch durch Aluminium- oder andere Atome ersetzt sein, die Silicium üblicherweise in derartigen Verbindungen ersetzen können.

In Frage kommende Silikate können auch durch ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem entsprechenden Metalloxid und SiO_2 charakterisiert werden, z.B. nach der hypothetischen Formel



wobei Kat ein wie vorstehend definiertes Kation, n, x und y bestimmte Zahlen bedeuten, z.B. n und x Zahlen zwischen 0,5 und 1,5 und y Zahlen zwischen 0,6 und 6. Diese Silikate können auch noch weitere Metallatome enthalten, z.B. in Form von Oxiden MeO oder Me_2O_3 , worin Me z.B. Bor, Beryllium, Aluminium und ähnliche Metallatome bedeuten.

Wie bereits erwähnt, kommen als Silikate in den erfindungsgemäßen Seifenstücken bevorzugt Magnesiumsilikate zum Einsatz, z.B. solche der Formel



worin y' eine beliebige Zahl zwischen 1 und 3,5, vorzugsweise zwischen 1 und 1,5 bedeutet. Das heisst also, dass in den bevorzugten Magnesiumsilikaten das Verhältnis $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ 1:3,5 bis 1:1, insbesondere 1:1,5 bis 1:1 beträgt. Im Falle 1:1 hat das Magnesiumsilikat die Formel MgSiO_3 .

Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemässes Seifenstück 0,1 bis 10, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% an Silikat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes.

Sofern das erfindungsgemässe Seifenstück nicht ohnehin aus einer sogenannten "überfetteten Seife" besteht, das heisst, aus einer Seife, die noch freie, insbesondere geradkettige, vorzugsweise weitgehend gesättigte Fettsäuren mit 8-22 C-Atomen enthält, können derartige Säuren zusätzlich in die Seifengrundlage eingearbeitet werden. Die erfindungsgemässen Seifenstücke können dann zusätzlich vorzugsweise etwa 0,1 bis 15, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% an freien Fettsäuren, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes, enthalten.

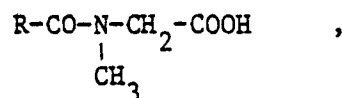
Durch die zusätzliche Anwesenheit der freien Fettsäuren kann die durch das Silikat erreichte Verbesserung des Aspektes des Seifenstückes (durch Verminderung der Verfärbung im Licht) noch weiter verbessert werden. Es wird dann ein Effekt erreicht, der besser ist als der durch das Silikat allein hervorgerufene, und der natürlich wesentlich besser ist als der, der durch die freien Fettsäuren allein zustande gekommen wären (siehe Beispielteil).

Beispiele für Fettsäuren mit 8-22 C-Atomen, die in erfindungsgemässen Seifenstücken enthalten sein können (auch Mischungen davon), sind unter anderen: Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Sebacin-, Dodecandi-, Thapsis-, Hexadecandi- und Octadecandicarbonsäure sowie Mischungen von aus Kokosöl, Talgfett oder Palmkernöl erhaltenen Säuren. Bevorzugt sind dabei Stearinsäure, Palmistinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und die aus Kokosöl, Talgfett und Palmkernölen erhaltenen Säuregemische.

Ebenso wie der Zusatz der vorstehend erwähnten Fettsäuren kann der Zusatz von N-Acylysarkosinderivaten zu den erfindungsgemässen Seifenstücken eine weitere Verbesserung des Aspektes bzw. eine Verringerung der Verfärbung bewirken. Bevorzugt werden dazu Verbindungen der

-7-

Formel



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 17 C-Atomen bedeutet, eingesetzt. Beispiele für solche Verbindungen sind etwa N-Laurylsarkosin und N-Oleoylsarkosin.

Die erwähnten Sarkosinderivate sind in den erfindungsgemässen Seifenstücken vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes, enthalten. Sie können entweder allein (natürlich zusammen mit einem Silikat) oder gemeinsam mit den oben erwähnten Fettsäuren in den Seifenstücken enthalten sein.

Die erfindungsgemässen Seifenstücke werden wie üblich hergestellt. Der Grundseife wird ein antibakterieller Wirkstoff der Formel (1) (oder Mischungen von Wirkstoffen) mit dem Silikat und gegebenenfalls mit einer Fettsäure oder einem Gemisch von Fettsäuren mit jeweils 8-22 C-Atomen (sofern die Grundseife nicht bereits freie Fettsäuren enthält) oder/und zusätzlich mit den vorhin erwähnten N-Acylsarkosinen eingearbeitet.

Zusätzlich können weitere in Seifen übliche Bestandteile in die Seifengrundlage eingearbeitet werden, wie etwa Mattierungsmittel, z.B. TiO₂, sowie Komplexbildner und Wasserenthärter, beispielsweise Komplexe wie NTA, EDTA, DTPA, Parfüme u.a.

Als Grundseife kann man beispielsweise Seifen verwenden, die durch Verseifung von bestimmten Mischungen aus verschiedenen Fetten (Triglyceriden) erhalten werden. Beispiele für derartige Fette sind: Talgfett, Sperml, Kokosnussöl, Palmkernöl, Rhicinusöl, Schweineschmalz, Olivenöl usw. Die Seifen können auch aus

den entsprechenden Säuren durch Neutralisation hergestellt werden, z.B. aus einem Gemisch von Talgfettsäure, Kokos-palmkernölfettsäure und Olein.

Wie bereits aus der vorstehenden Beschreibung hervorgeht, betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Verbesserung des Aspektes von Seifen, die als antimikrobiellen Wirkstoff einen oder mehrere halogenierte o-Hydroxydiphenyläther der Formel (1) enthalten, bzw. ein Verfahren zur Verminderung der Verfärbung von Seifen im Licht, vor allem im Sonnenlicht, welche Verfärbung durch die als antimikrobielle Wirksubstanzen der Seife zugefügten halogenierten o-Hydroxydiphenyläther der Formel (1) hervorgerufen wird. Dieses erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man der Seifengrundlage ein praktisch wasserunlösliches, nicht gefärbtes Silikat zusetzt und innig darin vermischt. Die nähere Spezifikation der im erfindungsgemässen Verfahren zugesetzten Silikate ist der vorstehenden Beschreibung der damit herstellbaren Seifenstücke zu entnehmen.

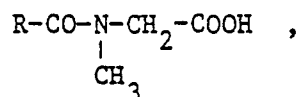
Bevorzugt werden der Seifengrundlage 0,1 bis 10, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% Silikat, bezogen auf das Gesamtgewicht der fertigen Seife, zugegeben. Es handelt sich dabei vorzugsweise um Erdalkalimetallsilikate, vorzugsweise um Calcium- oder Magnesiumsilikate, insbesondere Magnesiumsilikate.

Zur weiteren Verbesserung des Aspektes der Seifen bzw. zur weiteren Verminderung der Verfärbung können zusätzlich der Seifenmasse noch freie, insbesondere geradkettige, vorzugsweise weitgehend gesättigte Fettsäuren mit 8-22 C-Atomen oder Gemische solcher Fettsäuren zugesetzt werden, und zwar vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der fertigen Seife.

Beispiele für derartige Fettsäuren sind: Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Sebacin-, Dodecandi-, Thapsis-, Hexadecandi- und Octadecandicarbonsäure sowie Mischungen von aus Kokosöl, Talgfett oder Palmkernöl erhaltenen Säuren. Bevorzugt sind dabei

Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, und die aus Kokosöl, Talgfett und Palmkernölen erhaltenen Säuregemische.

Anstelle der eben genannten Fettsäuren oder zusammen mit diesen, kann man zur weiteren Verbesserung des Aspektes der erfindungsgemässen Seifenstücke der Grundseifenmasse auch N-Acylsarkosinderivate, insbesondere solche der Formel



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 17 C-Atomen bedeutet, beimischen. Diese Sarkosinderivate können in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes, der Grundseifenmasse einverleibt werden.

Eine Variante des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man der Grundseife nicht direkt ein praktisch wasserunlösliches Silikat einverleibt, sondern dieser ein Gemisch aus einem wasserlöslichen Silikat, wie z.B. einem Alkalimetallsilikat, etwa Wasserglas, und einem Metallsalz zugibt, das mit dem wasserlöslichen Silikat zu einem praktisch wasserunlöslichen Silikat reagiert. Als Metallsalz kann natürlich nur ein solches verwendet werden, das mit dem wasserlöslichen Silikat ein in Wasser praktisch unlösliches, nicht färbendes Silikat bildet. Es kommen nicht gefärbte Salze zweiwertiger oder dreiwertiger Kationen, insbesondere Erdalkalimetallsalze, z.B. Salze von Calcium und vor allem Magnesium in Betracht. Die Natur des Anions dieser Salze ist von geringer Bedeutung. Es kann beispielsweise ein Hydroxyl-, Halogenid-, Sulfat-, Nitrat- oder Acetation oder ein anderes Anion einer anorganischen oder organischen Säure sein, das mit dem Metall ein bevorzugt leicht wasserlösliches Salz bildet.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten darin jeweils Gewichtsteile, Prozentangaben Gewichtsprozente.

Beispiel 1: In eine Grundseifenmasse, die durch Verseifung einer Zusammensetzung bestehend aus 75% Talgfett, 20% Kokosfett und 5% Schweineschmalz erhalten wurde, werden jeweils die aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlichen Zusätze einpiliert. Es entstehen auf diese Weise die Seifenmuster A, B und C, deren Zusammensetzung ebenfalls der Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1

Seifenmuster Zusätze	Menge der Zusätze in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Seifenmusters		
	A	B	C
4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy- diphenyläther	-	1,0	1,0
Na-Aethylendiamintetra- acetat (EDTA)	0,05	0,05	0,05
TiO ₂	0,125	0,125	0,125
MgSiO ₃	-	-	1,0

Die 3 Seifenmuster werden nun zur Prüfung der Lichtstabilität bzw. zur Feststellung des Grades der Verfärbung dem Tageslicht ausgesetzt, und zwar bis 112, 505, 1471 und 1750 Langley. Danach wurde der Weissgrad (Helligkeitswert) der Muster mit einem [®] Elrepho-Photometer der Fa. ZEISS (Normlichtart D65, 2 Grad Normalbeobachter, Filter FL 40), ausgedrückt in %, bezogen auf das Absolutweiss gemäss CIE-Empfehlung vom 1.1.1969, gemessen. Die erhaltenen Weissgradwerte (Helligkeitswerte) sind in der nachfolgenden Tabelle 2 (in %) angegeben (WG). Ebenso sind in dieser Tabelle die Unterschiede (Verminderung) der Weissgradwerte (Helligkeitswerte) gegenüber dem jeweiligen unbelichteten Muster angegeben (ΔY).

Tabelle 2

Muster		A	B	C
Belichtung (Langley)		Weissgrad (Helligkeit) in % bzw. Weissgrad(Helligkeits)verminderung		
0	WG	73,3	72,6	72,3
112	WG	70,8	65,9	68,1
	ΔY	-2,5	-6,7	-4,2
505	WG	69,5	58,2	62,2
	ΔY	-3,8	-14,4	-10,1
1471	WG	68,6	60,8	64,8
	ΔY	-4,7	-11,8	-7,5
1750	WG	70,0	59,3	63,9
	ΔY	-3,3	-13,3	-8,4

Tabelle 2 zeigt deutlich, dass die durch den Zusatz von 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxydiphenyläther hervorgerufene Weissgrad-(Helligkeits)verminderung (ΔY) durch den Zusatz von 1% $MgSiO_3$ deutlich verringert bzw. der Weissgrad deutlich erhöht wird.

Ersetzt man im Seifenmuster C $MgSiO_3$ durch ein Magnesiumsilikat mit einem $MgO:SiO_2$ -Verhältnis von 1:1,5 bzw. durch ein solches mit einem $MgO:SiO_2$ -Verhältnis von 1:3,3, so erhält man ähnlich günstige Resultate.

Beispiel 2: In eine Grundseifenmasse, die durch Verseifung einer Zusammensetzung bestehend aus 75% Talgfett, 20% Kokosfett und 5% Schweineschmalz erhalten wurde, werden jeweils die aus der nachfolgenden Tabelle 3 ersichtlichen Zusätze einpiliert. Es entstehen auf diese Weise die Seifenmuster B 1 bis B 10, deren Zusammensetzung ebenfalls der Tabelle 3 zu entnehmen ist.

Tabelle 3

Seifenmuster Zusätze	Menge der Zusätze in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Seifenmusters									
	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇	B ₈	B ₉	B ₁₀
4,2',4'-Trichlor-2- hydroxy-diphenyl- äther	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Na -Aethylendiamin- tetraacetat (EDTA)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
TiO ₂	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
MgSiO ₃	-	-	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0
Stearinsäure	-	-	-	-	0,9	0,9	-	-	0,9	0,9
N-Lauroylsarkosin	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0	2,0	2,0

Die Seifenmuster werden nun zur Prüfung der Lichtstabilität bzw. zur Feststellung des Grades der Verfärbung dem Tageslicht ausgesetzt, und zwar bis 150, 500 und 1000 Langley. Danach wird der Weissgrad (Helligkeitswert) der Muster mit einem [®] Elrepho-Photometer der Fa. ZEISS (Normlichtart D65, 2 Grad Normalbeobachter, Filter FL 40), ausgedrückt in %, bezogen auf das Absolutweiss gemäss CIE-Empfehlung vom 1.1.1969, gemessen. Die erhaltenen Weissgradwerte (Helligkeitswerte) sind in der nachfolgenden Tabelle 4 (in %) angegeben (WG). Ebenso sind in dieser Tabelle die Unterschiede (Verminderung) der Weissgradwerte (Helligkeitswerte) gegenüber dem jeweiligen unbelichteten Muster angegeben (ΔY).

Tabelle 4

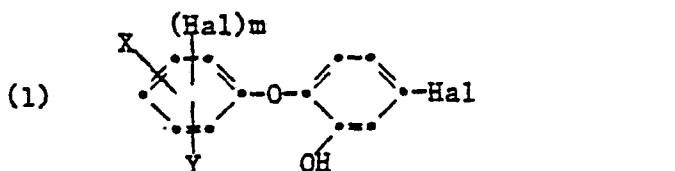
Muster		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇	B ₈	B ₉	B ₁₀
Belichtung (Langley)		Weissgrad (Helligkeit) in % bzw. Weissgrad- (Helligkeits)verminderung									
0	WG	74,3	74,2	74,6	75,0	75,2	75,1	73,3	73,4	73,5	73,7
150	WG	67,4	62,5	68,6	69,2	69,5	70,0	68,3	68,4	68,8	69,8
	ΔY	-6,9	-9,7	-6,0	-5,8	-5,7	-5,1	-5,0	-5,0	-4,9	-3,9
500	WG	69,2	60,9	66,4	69,0	69,2	70,7	67,5	68,4	68,5	69,5
	ΔY	-5,1	-14,3	-8,2	-6,0	-6,0	-4,4	-5,8	-5,0	-5,0	-4,2
1000	WG	68,2	60,7	65,2	68,9	70,9	71,3	67,9	68,0	67,0	68,8
	ΔY	-6,1	-14,5	-9,4	-6,1	-4,3	-3,8	-5,4	-5,4	-6,5	-4,9

Tabelle 4 zeigt deutlich, dass die durch den Zusatz von 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxydiphenyläther hervorgerufene Weissgrad- (Helligkeits)verminderung (ΔY) durch den Zusatz von 1% bzw. 2% $MgSiO_3$ (Muster B 3, B 4) deutlich verringert bzw. der Weissgrad deutlich erhöht wird. Eine weitere Weissgraderhöhung (Verringerung des Helligkeitsverlustes) wird durch den zusätzlichen Einsatz von Stearinsäure (Muster B 5, B 6) oder/und Lauroylsarkosin (Muster B 7 - B 10) erreicht.

Ersetzt man in den Seifenmustern B₃ bis B₁₀ jeweils $MgSiO_3$ durch entsprechende Mengen eines Magnesiumsilikates mit einem $MgO:SiO_2$ -Verhältnis von 1:1,5 bzw. eines solchen mit einem $MgO:SiO_2$ -Verhältnis von 1:3,3, so erhält man für die entsprechenden Seifenmuster ähnlich günstige ΔY -Werte, wie sie in Tabelle 4 angegeben sind.

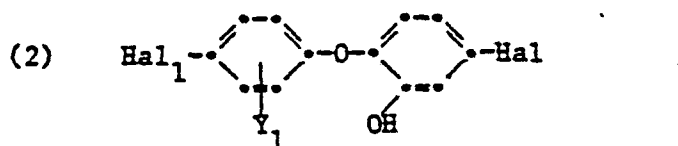
Patentansprüche

1. Seifenstück mit antimikrobieller Wirkung, enthaltend einen halogenierten o-Hydroxydiphenyläther der Formel



worin X Halogen, Methyl, Methoxy oder Hydroxy, Y Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl, Hal ein Halogenatom und m die Zahl 0, 1 oder 2 bedeuten, als antimikrobiellen Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein praktisch wasserunlösliches, nicht gefärbtes Silikat enthält.

2. Seifenstück nach Anspruch 1, das als antimikrobiellen Wirkstoff einen halogenierten o-Hydroxydiphenyläther der Formel



worin Hal und Hal₁ jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom und Y₁ Wasserstoff oder Halogen bedeuten, vorzugsweise 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxydiphenyläther enthält.

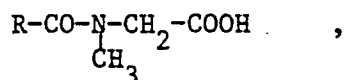
3. Seifenstück nach Anspruch 1 oder 2, das den antimikrobiellen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes, enthält.
4. Seifenstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Silikat in einer Konzentration von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes, enthält.

5. Seifenstück nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ein in Wasser praktisch unlösliches Erdalkalimetallsilikat, insbesondere ein Magnesiumsilikat enthält.

6. Seifenstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere freie, vorzugsweise weitgehend gesättigte, Fettsäuren mit jeweils 8-22 C-Atomen enthält, insbesondere in einer Konzentration von 0,1 bis 15, vor allem 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes.

7. Seifenstück nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als Fettsäure Stearinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure oder Mischungen von Säuren, die aus Kokosöl, Talgfett oder Palmkernölen erhalten werden können, vorzugsweise aber Stearinsäure, enthält.

8. Seifenstück nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein N-Acylsarkosin, vorzugsweise ein solches der Formel



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8-17 C-Atomen bedeutet, enthält, und zwar vorzugsweise in einer Konzentration von 1 bis 15, insbesondere 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Seifenstückes.

9. Seifenstück nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass es weitere in Seifen übliche Zutaten enthält, beispielsweise Parfüme, Mattierungsmittel, Farbstoffe, Komplexbildner und Wasserenthärter.

10. Verfahren zur Verminderung der durch den Zusatz von antimikrobiell wirksamen halogenierten o-Hydroxydiphenyläthern der Formel (1) hervorgerufenen Verfärbung von Seifen, dadurch gekennzeichnet,

dass man der Grundseife ein praktisch wasserunlösliches, nicht gefärbtes Silikat zusetzt und innig darin vermischt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an Silikat, bezogen auf das Gesamtgewicht der fertigen Seife, zusetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Erdalkalimetallsilikat, vorzugsweise ein Magnesiumsilikat zusetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man zur noch besseren Verminderung der Verfärbung zusätzlich eine freie, vorzugsweise weitgehend gesättigte Fettsäure mit 8-22 C-Atomen oder ein Gemisch von mehreren solchen Fettsäuren in die Grundseife einarbeitet, und zwar vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der fertigen Seife.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A1 - 2 700 367 (CIBA-GEIGY AG) * Ansprüche 1, 4; Seite 6, Absatz 2 * --	1, 6-8	C 11 D 9/50 C 11 D 9/28 C 11 D 9/36
A	US - B - 305 417 (J.P. NIRSCHL et al.) * ganzes Dokument * --		
A	DE - A - 1 925 598 (ARMOUR-DIAL INC.) * ganzes Dokument * & GB - A - 1 244 809 --		
D	US - A - 3 284 362 (H.W. ZUSSMAN) * ganzes Dokument * ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 11 D 3/00 C 11 D 9/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 02-02-1981	Prüfer SCHULTZE