

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Dezember 2005 (22.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/120229 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 27/00**,
49/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005741

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2005 (27.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 028 018.5 8. Juni 2004 (08.06.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOCKMÜHL, Dirk**
[DE/DE]; Am Anschlag 61, 42113 Wuppertal (DE).
BREVES, Roland [DE/DE]; Schwalbenweg 5, 40822
Mettmann (DE). **WEIDE, Mirko** [DE/DE]; Aachener
Str.234, 40223 Düsseldorf (DE). **BOY, Julia** [DE/DE];
Charlottenstr. 67, 42105 Wuppertal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF SUBSTANCES, WHICH RELEASE TERPENES AND/OR AROMATIC ALCOHOLS, FOR INHIBITING
ADHESION OF MICROORGANISMS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON STOFFEN, DIE TERPENE UND/ODER DUFTSTOFFALKOHOLE FREISETZEN,
ZUR HEMMUNG DER ADHÄSION VON MIKROORGANISMEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of substances, which release terpenes and/or aromatic alcohols, for reducing the ad-
hesion of microorganisms to biotic and abiotic surfaces, and to cosmetic or pharmaceutical preparations containing these substances.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole
freisetzen, zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an biotische und abiotische Oberflächen und diese Stoffe enthal-
tende kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen.



WO 2005/120229 A1

Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, zur Hemmung der Adhäsion von Mikroorganismen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an biotische und abiotische Oberflächen und diese Stoffe enthaltende kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen.

Die humanpathogenen Spezies der Gattung *Candida* besiedeln bei vielen gesunden Menschen Haut und Schleimhäute, ohne Symptome hervorzurufen. Bei starker Vermehrung der Pilzzellen, z.B. nach Schädigung der bakteriellen Schleimhautflora durch Antibiotika, verursachen sie aber häufig lokale Entzündungen, die auch als Soor bezeichnet werden. Insbesondere treten diese im Mund- und Genitalbereich auf (sogenannter Mund- bzw. Vaginal-Soor). Bekannt sind auch Haut- und Windelsoor. Die Schleimhaut ist gerötet, es zeigen sich Läsionen, ein weißer Belag und Juckreiz treten auf.

Candidosen (Candidiasis) entstehen meist bei herabgesetzter Immunabwehr in Körperfalten (intertriginös), im Genitoanalbereich, im Bereich der Vagina oder an der Mundschleimhaut (Soor). *Candida* kompliziert ferner eine Windeldermatitis, ruft Cheilitis angularis (Perlèche) und oft eine Balanitis hervor.

An einer oralen Candidose (Soor) erkranken vor allem Gebissträger, da an der Oberfläche der Prothese haftende Pilzzellen bei Kontakt die Schleimhäute besiedeln, die durch Druckstellen oft vorgeschädigt sind. Hat sich erst einmal eine orale Candidose ausgebildet, so ist es daher zur Behandlung der Candidose erforderlich sowohl den Mundbereich selbst wie auch das Gebiss vom Pilzbefall zu befreien, da sonst eine schnelle Reinfektion des Mundbereichs die Folge wäre.

Ein ähnliches Problem besteht beim Soor im Genitalbereich. Da immer häufiger empfindliche Textilien, wie z. B. Seide oder Mikrofaser, die nur bei 30 oder 40 °C gewaschen werden können, zu Kleidungsstücken verarbeitet werden, werden Pilze, wie beispielsweise die humanpathogene *Candida albicans*, die empfindlich

gegenüber hohen Temperaturen sind, bei den anzuwendenden niedrigen Temperaturen nicht abgetötet. Insbesondere nach einer Pilzinfektion kann es so durch auf den Kleidungsstücken haftenden, nicht abgetöteten Pilzen zu einer Reinfektion kommen.

Um den Teufelskreis zu durchbrechen und eine Reinfektion durch an der Kleidung oder an Kunststoffoberflächen haftende Pilze zu verhindern, müssen daher jeweils sowohl der befallene Körperbereich als auch die mit dem Körperbereich in Kontakt kommenden Gegenstände wie Kleidung oder Gebiss von den Pilzen befreit werden.

Neben den zuvor genannten lokalen Candidosen können auch systemische Candidosen auftreten. Diese sind in der Regel anzutreffen bei Patienten mit einer systemischen Immunschwäche, insbesondere bei AIDS-Patienten. Hierbei kann es durch Candida auch zu einem Befall innerer Organe wie der Lunge oder Niere kommen.

Zur Verhinderung der Infektion durch Pilze und/oder zur Verhinderung der Anhaftung von Pilzen an Oberflächen werden bisher antimikrobielle Substanzen eingesetzt, die entweder das Wachstum der Pilze hemmen (Fungistatika), diese abtöten (Fungizide) und/oder die Adhäsion der Pilze vermindern. Häufig werden dazu nicht-selektive antimikrobielle Substanzen eingesetzt, die sowohl gegen Bakterien als auch gegen Pilze wirken. Außerdem werden häufig Verbindungen verwendet, die aufgrund der Konzentration, in der sie eingesetzt werden müssen, toxische Eigenschaften besitzen, zu Hautirritationen führen können oder andere unerwünschte Eigenschaften besitzen.

Zur Behandlung von Candidosen ist insbesondere der Einsatz von Polyen-Antimycotica wie Amphotericin B, Nystatin und Natamycin sowie der Einsatz von Azol-Antimycotica wie Clotrimazol und Ketokonazol beschrieben. Des weiteren werden auch Corticoide, auch in Kombination mit Antimycotica, verwendet.

Hierbei wird Amphotericin B insbesondere bei lokalen Candidainfektionen, vorzugsweise als Monosubstanz appliziert. Es handelt sich hierbei jedoch um eine ziemlich toxische Substanz. Bei lokaler Anwendung von Amphotericin B können Juckreiz, Hautirritationen und Rötungen auftreten.

Nystatin wird bei oberflächlichen Candida-Infektionen der Haut und Schleimhaut, insbesondere durch *Candida albicans*, angewendet oder zur lokalen Sanierung des Magen-Darm-Traktes nach oraler Gabe. Es findet ferner lokale Anwendung als Creme sowie bei Vaginalinfektionen als Globuli. Ferner wird es bei intestinaler oberflächlicher Candidiasis angewendet. Ein Problem bei der Verwendung von Nystatin besteht jedoch darin, dass Überempfindlichkeitsreaktionen oder Sensibilisierungen auftreten können. Außerdem handelt es sich bei Nystatin um eine gelbe Substanz, die entsprechend Haut und Wäsche gelb anfärbt.

Ferner ist nachteilig bei der Verwendung unselektiv antimikrobieller Substanzen mit Hinblick auf die Anwendung als Pharmaka oder Prothesenbehandlungsmittel, dass durch die unspezifische Zerstörung der Mikroflora auch natürlicherweise vorkommende nicht-pathogene Mikroorganismen zerstört werden, die als natürliche Schutzbarriere gegenüber pathogenen Mikroorganismen fungieren. Auf diese Weise ist die Gefahr einer Reinfektion des Applikationsorts, gegebenenfalls auch durch andere Mikroorganismen, sehr hoch.

Nachteilig ist bezüglich des Einsatzes nicht-selektiver antimikrobieller Substanzen ferner hinsichtlich ihres Einsatzes in Wasch- und Reinigungsmitteln, dass die verwendeten Biozide oder Biostatika die Abwässer belasten und somit auch die mikrobiellen Klärstufen in den Kläranlagen in ihrer Funktion beeinträchtigen.

Zur Lösung der zuvor genannten Probleme, die mit den toxischen und unspezifisch antimikrobiellen Wirkungen der herkömmlicherweise verwendeten Antimycotica, Fungistatika, Fungiziden und bioziden Substanzen verbunden sind, wurden bereits Verbindungen beschrieben, die die Anhaftung von Pilzen an Oberflächen vermindern, ohne unselektiv antimikrobiell wirksam zu sein. So wird durch Zugabe von Farnesol bei *Candida* der Übergang in die filamentöse Form

verhindert, ohne dass ein fungizider oder fungistatischer Effekt auftritt (Ki-Bong Oh et al. (2001) PNAS 98, 4664-4668; J.M. Hornby et al. (2001), Applied and Environmental Microbiology 67, 2982-2992).

In WO03/051124 wird beschrieben, dass Stoffe, die den Dimorphismus von Pilzen beeinflussen erfolgreich zur Verminderung der Anhaftung von Pilzen an Oberflächen verwendet werden können, ohne nicht-selektive antimikrobielle Wirkung aufzuweisen, wobei insbesondere Propolisextrakte, Pflanzenextrakte, Monoterpene, Sesquiterpene und Diterpene als verwendbare Stoffe beschrieben werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weitere Substanzen ausfindig zu machen, die die Adhäsion von Mikroorganismen, insbesondere Pilzen, an Oberflächen, insbesondere an biotischen und abiotischen Oberflächen, verhindern oder zumindest deutlich vermindern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es insbesondere, weitere Substanzen für die Behandlung von Pilzerkrankungen, insbesondere für die Behandlung von Candidosen, zur Verfügung zu stellen, vor allem solche, die weniger toxisch sind als die heute zu diesem Zweck verwendeten Substanzen.

Mit Hinblick auf die Behandlung von pathogenem Pilzbefall war es insbesondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, weitere Substanzen ausfindig zu machen, die den Befall der menschlichen Haut, Schleimhaut und/oder der Hautanhangsgebilde durch Pilze vermindern.

Mit Hinblick auf die Behandlung von Pilzerkrankungen im oralen Bereich war es hierbei insbesondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, weitere Substanzen ausfindig zu machen, die die Adhäsion von Pilzen an Prothesen deutlich vermindern.

Hinsichtlich eines möglichen Einsatzes in Waschmitteln war es ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Substanzen ausfindig zu machen, mit denen gezielt

Mikroorganismen, insbesondere Pilze, von Textil-Oberflächen entfernt werden können, nach Möglichkeit, ohne diese Oberflächen oder die bei der Wäsche entstehenden Abwässer mit übermäßig toxischen Wirkstoffen zu belasten.

Ausgehend von WO 03/051124 war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Substanzen ausfindig zu machen, die nach Einarbeitung in einen geeigneten Träger länger anhaltend die in WO 03/051123 beschriebene anti-adhäsive Wirkung zeigen.

Ausgehend von WO 03/051224 war es ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, anti-adhäsive Substanzen zur Verfügung zu stellen, die aufgrund ihrer Größe und/oder Form zur Verwendung in zumindest einigen Applikationsformen besser geeignet sind als die in WO 03/051224 beschriebenen anti-adhäsiven Substanzen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, dazu in der Lage sind, die Anhaftung von Mikroorganismen auf Oberflächen sehr effektiv zu vermindern, wobei es sich bei den Oberflächen sowohl um natürliche Oberflächen als auch um künstliche Oberflächen und hierbei sowohl um biotische als auch um abiotische Oberflächen handeln kann.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Stoffe ist, dass diese eine nur sehr geringe Toxizität besitzen, insbesondere im Vergleich zu den herkömmlicherweise verwendeten Antimycotika, Fungiziden und Fungistatika. Hinzu kommt, dass die erfindungsgemäßen Substanzen in geringeren Endkonzentrationen wirksam sind als die herkömmlich verwendeten. Aus diesem Grunde sind weniger Nebenwirkungen oder Allergien zu befürchten. Hinsichtlich des Einsatzes in einem Waschmittel ist zudem die Umweltverschmutzung entsprechend gering und außerdem ist der geringe Bedarf an Wirksubstanz auch aus kommerzieller Sicht vorteilhaft.

Zudem können die erfindungsgemäß eingesetzten Stoffe den entsprechenden erfindungsgemäßen Produkten eine angenehme Duftnote verleihen und ggf. weiteren Parfümzusatz überflüssig machen.

Die erfindungsgemäßen Stoffe ermöglichen ferner mit Hinblick auf WO 03/051124 einen sogenannten *retarded release*-Effekt: Die aktive Substanz wird in einer inaktiven Vorform bereitgestellt und nach und nach im Laufe der Zeit freigesetzt. Durch den Träger wird die aktive Form länger in der Formulierung gehalten und durch diesen gleichzeitig geschützt. Durch die allmähliche Freisetzung wird sichergestellt, dass ein zeitlich länger anhaltender Effekt erreicht wird, während die aktive freie Form aufgrund ihrer Flüchtigkeit schneller aus der Formulierung entweichen würde und bei sehr hoher Konzentration ferner zu einem intensiven Geruch führen könnte. Ferner zeichnet sich die Träger-gebundene Form dadurch aus, dass sie aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, und insbesondere aufgrund ihrer Größe, in einige Formulierungen besser eingearbeitet und auf einigen Materialien besser fixiert werden kann als die freie Form der Aktivsubstanz. Durch die Bindung an einen Träger wird außerdem sichergestellt, dass bei Einsatz in hoher Konzentration die Toxizität der Substanz gering gehalten wird.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen (im folgenden auch „anti-adhäsive Stoffe“ oder „Träger-gebundene Terpene und/oder Duftstoffalkohole“ genannt), zur Verminderung der Adhäsion von Pilzen auf Oberflächen, wobei es sich bei den Oberflächen sowohl um natürliche als auch um künstliche Oberflächen und hierbei sowohl um biotische als auch um abiotische Oberflächen handeln kann.

Unter Verminderung der Anhaftung ist eine signifikante Reduktion der Zahl der anhaftenden Pilzzellen zu verstehen. Unter signifikanter Reduktion ist insbesondere eine Reduktion in Bezug zu einer unbehandelten Referenz um mehr als 40 %, bevorzugt mehr als 60 %, vor allem mehr als 80 % zu verstehen.

Die Anhaftung wird besonders bevorzugt vollständig oder beinahe vollständig verhindert.

Die Begriffe „Anhaftung“ und „Adhäsion“ haben in der vorliegenden Anmeldung dieselbe Bedeutung.

Mikroorganismen

Unter Mikroorganismen sind erfindungsgemäß insbesondere Bakterien, Pilze sowie Viren und Algen zu verstehen. Dies schließt bakterielle Endo- oder Exosporen sowie Sporen, die als Fortpflanzungsstrukturen bei Pilzen dienen, mit ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind unter Mikroorganismen Bakterien und Pilze zu verstehen. Besonders bevorzugte Pilze sind hierbei Hefen, Schimmelpilze, Dermatophyten und keratinophile Pilze.

Unter Bakterien sind erfindungsgemäß insbesondere zu verstehen gramnegative und grampositive Bakterien, vor allem pathogene Bakterien ausgewählt aus *Propionibacterium acnes*, *Staphylococcus aureus*, Streptokokken Gruppe A (beta-hämolysierende S.), *S. pyogenes*, *Corynebacterium* spp. (insbesondere *C. tenuis*, *C. diphtheriae*, *C. minutissimum*), *Micrococcus* spp. (insbesondere *M. sedentarius*), *Bacillus anthracis*, *Neisseria meningitidis*, *N. gonorrhoeae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *P. pseudomallei*, *Borrelia burgdorferi*, *Treponema pallidum*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Mycobacterium* spp., *Escherichia coli* sowie *Streptococcus* spec. (insbesondere *S. gordonii*, *S. mutans*), *Actinomyces* spec. (insbesondere *A. naeslundii*), *Salmonella* spec., Actinobacteria (insbesondere *Brachybacterium* spec.), alpha-Proteobacteria (insbesondere *Agrobacterium* spec.), beta-Proteobacteria (insbesondere *Nitrosomonas* spec.), *Aquabacterium* spec., Hydrogenophaga, gamma-Proteobacteria, *Stenotrophomonas* spec., *Xanthomonas* spec. (*campestris*), *Neisseria* spec., *Haemophilus* spec. sowie alle Mikroorganismen, die von Paster et al. (J. Bac. 183 (2001) 12, 3770-3783) beschrieben werden.

Hefen im erfindungsgemäßen Zusammenhang sind einzellige Pilze, die sich überwiegend durch Sprossung vermehren. Hefepilze stellen keine eigenständige taxonomische Kategorie im System der Pilze dar. Systematisch werden die meisten Hefen den Endomycetes zugeordnet. Daneben treten aber auch bei verschiedenen anderen Pilzen im Entwicklungszyklus oder unter bestimmten Umweltbedingungen Sprosszellstadien auf, die als Hefestadien bezeichnet werden. Solche einzellig, hefeartig sprossende Wuchsformen treten bei den Ascomyceten, aber auch bei den Zygomyceten, Basidiomyceten und Deuteromyceten auf. Erfindungsgemäß sind auch alle diese Wuchsformen unter Hefen zu verstehen.

Bei den Pilzen handelt es sich erfindungsgemäß vorzugsweise um humanpathogene Pilze, insbesondere um die humanpathogenen Spezies der Klassen Ascomycota, Basidiomycota, Deuteromycota und Zygomycota, vor allem kann es sich um humanpathogene Formen von *Candida* handeln.

Nach einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Anhaftung von Pilzen der Spezies *Candida* vermindert (im weiteren mit *C.* abgekürzt), wie z. B. *C. aaseri*, *C. actiscondensi*, *C. acutus*, *C. agrestis*, *C. albicans*, *C. amapae*, *C. anatomiae*, *C. ancudensis*, *C. antarctica*, *C. antillancae*, *C. apicola*, *C. apis*, *C. aquaetextoris*, *C. aquatica*, *C. atlantica*, *C. atmosphaerica*, *C. auringiensis*, *C. azyma*, *C. beechii*, *C. benhamii*, *C. bertae*, *C. berthetii*, *C. blankii*, *C. boidinii*, *C. boleticola*, *C. bombi*, *C. bondarzewiae*, *C. brumptii*, *C. buffonii*, *C. buinensis*, *C. cacaoi*, *C. cantarellii*, *C. capsuligena*, *C. cariosilignicola*, *C. caseinolytica*, *C. castellii*, *C. catenulata*, *C. chalmersi*, *C. chilensis*, *C. chiropterorum*, *C. ciferii*, *C. clausenii*, *C. coipomensis*, *C. colliculosa*, *C. conglobata*, *C. curiosa*, *C. cylindracea*, *C. dendrica*, *C. dendronema*, *C. deserticola*, *C. diddensiae*, *C. diffluens*, *C. diversa*, *C. drymisii*, *C. dubliniensis*, *C. edax*, *C. entomophila*, *C. eremophila*, *C. ergatensis*, *C. ernobii*, *C. etchellsii*, *C. etchellsii*, *C. ethanolica*, *C. ethanothermophilum*, *C. evantina*, *C. fabianii*, *C. famata*, *C. fennica*, *C. flarerii*, *C. fluviotilis*, *C. fragariorum*, *C. fragi*, *C. fragicola*, *C. freyschussii*, *C. friedrichii*, *C. fructus*, *C. fusiformata*, *C. geochares*, *C. glabrata*, *C. glaebosa*, *C. graminis*, *C. gropengiesseri*, *C. guilliermondii*, *C. haemulonii*, *C. hellenica*, *C. heveanensis*, *C.*

holmii, *C. homilentoma*, *C. humicola*, *C. humilis*, *C. iberica*, *C. incommunis*, *C. inconspicua*, *C. ingens*, *C. insectalens*, *C. insectamans*, *C. insectorum*, *C. intermedia*, *C. ishiwadae*, *C. japonica*, *C. javanica*, *C. karawaiewii*, *C. kefyri*, *C. kruisii*, *C. krusei*, *C. krusoides*, *C. lactiscondensi*, *C. lambica*, *C. laureliae*, *C. lipolytica*, *C. llanquihuensis*, *C. lodderae*, *C. lusitaniae*, *C. magnoliae*, *C. malicola*, *C. maltosa*, *C. maris*, *C. maritima*, *C. melibiosica*, *C. melinii*, *C. membranaefaciens*, *C. mesenterica*, *C. methanosorbosa*, *C. milleri*, *C. mogii*, *C. molischiana*, *C. monosa*, *C. montana*, *C. mucilaginosa*, *C. multis-gemmis*, *C. musae*, *C. muscorum*, *C. mycoderma*, *C. naeodendra*, *C. nakasei*, *C. nemodendra*, *C. nitratophila*, *C. norvegensis*, *C. novakii*, *C. oleophila*, *C. oregonensis*, *C. palmyrana*, *C. paludigena*, *C. parapsilosis*, *C. pararugosa*, *C. pelliculosa*, *C. peltata*, *C. periphelosum*, *C. petrohuensis*, *C. pignaliae*, *C. pintolopesii*, *C. pinus*, *C. placentae*, *C. polymorpha*, *C. populi*, *C. pseudotropicalis*, *C. psychrophila*, *C. pulcherrima*, *C. punica*, *C. quercitrusa*, *C. quercuum*, *C. railenensis*, *C. ralunensis*, *C. reukaufii*, *C. rhagii*, *C. rugopelliculosa*, *C. rugosa*, *C. saitoana*, *C. sake*, *C. salmanticensis*, *C. santamariae*, *C. santjacobensis*, *C. savonica*, *C. schatavii*, *C. sequanensis*, *C. shehatae*, *C. silvae*, *C. silvanorum*, *C. silvicultrix*, *C. solani*, *C. sonorensis*, *C. sophiae-reginae*, *C. sorboxylosa*, *C. spandovensis*, *C. sphaerica*, *C. stellata*, *C. stellatoidea*, *C. succiphila*, *C. sydowiorum*, *C. tanzawaensis*, *C. tenuis*, *C. tepae*, *C. terebra*, *C. torresii*, *C. tropicalis*, *C. tsuchiyaе*, *C. tsukubaensis*, *C. utilis*, *C. valdiviana*, *C. valida*, *C. vanderwaltii*, *C. vartiovaarai*, *C. versatilis*, *C. vini*, *C. viswanathii*, *C. wickerhamii*, *C. xestobii*, *C. zeylanoides*.

Besonders bevorzugt wird hierbei die Anhaftung der medizinisch relevanten Formen von *Candida* vermindert, beispielsweise von *C. albicans*, *C. boidinii*, *C. catenulata*, *C. ciferii*, *C. dubliniensis*, *C. glabrata*, *C. guilliermondii*, *C. haemulonii*, *C. kefyri*, *C. krusei*, *C. lipolytica*, *C. lusitaniae*, *C. norvegensis*, *C. parapsilosis*, *C. pulcherrima*, *C. rugosa*, *C. tropicalis*, *C. utilis*, *C. viswanathii*. Insbesondere bevorzugt sind *C. albicans*, *C. stellatoidea*, *C. tropicalis*, *C. glabrata* und *C. parapsilosis*.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Anhaftung von Pilzen

der Spezies *Rhodotorula spp.*, *Cryptococcus spp.*, *Exophilia spp.*, *Hormoconis spp.* vermindert.

Unter Schimmelpilzen sind gemäß der vorliegenden Erfindung solche Pilze zu verstehen, die ihren Lebensraum im Boden, auf Lebens- und/oder Futtermitteln oder in konzentrierten Nährlösungen haben, ein typisches Mycel bilden und ihre Nährstoffe aus organischen Substanzen gewinnen, die sie dadurch zersetzen (saprobiontische bzw. saprophytische Lebensweise). Des weiteren vermehren sie sich überwiegend ungeschlechtlich durch Sporen (insbesondere Sporangiosporen oder Konidien) und bilden, wenn überhaupt, nur sehr kleine sexuelle Fortpflanzungsorgane aus.

Auch bezüglich der Schimmelpilze sind als Beispiele Spezies aus den Klassen Ascomycota, Basidiomycota, Deuteromycota und Zygomycota zu nennen, insbesondere alle Spezies der Gattungen *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium* und *Mucor* sowie *Stachybotrys*, *Phoma*, *Alternaria*, *Aureobasidium*, *Ulocladium*, *Epicoccum*, *Stemphyllium*, *Paecilomyces*, *Trichoderma*, *Scopulariopsis*, *Wallemia*, *Botrytis*, *Verticillium* und *Chaetium*.

Zu den Ascomycota gehören hier insbesondere alle Spezies der Gattungen *Aspergillus*, *Penicillium* und *Cladosporium*. Diese Pilze bilden Sporen aus, die bei Kontakt mit der Haut oder den Atemwegen ein stark allergieauslösendes Potential aufweisen. Zu den Basidiomycota ist beispielsweise *Cryptococcus neoformans* zu zählen. Zu den Deuteromycota sind alle als Schimmelpilze bekannten Gattungen zu zählen, insbesondere solche, die durch das Fehlen eines sexuellen Stadiums nicht den Klassen Ascomycota, Basidiomycota oder Zygomycota zugeordnet werden.

Bevorzugt wird hierbei erfindungsgemäß die Anhaftung aller Spezies der Gattung *Aspergillus* an Oberflächen vermindert, besonders bevorzugt derjenigen Spezies, die ausgewählt sind aus *Aspergillus aculeatus*, *Aspergillus albus*, *Aspergillus alliaceus*, *Aspergillus asperescens*, *Aspergillus awamori*, *Aspergillus candidus*, *Aspergillus carbonarius*, *Aspergillus carneus*, *Aspergillus chevalieri*, *Aspergillus*

chevalieri var. *intermedius*, *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus ficuum*, *Aspergillus flavipes*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus foetidus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus giganteus*, *Aspergillus humicola*, *Aspergillus intermedius*, *Aspergillus japonicus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus niveus*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus ostianus*, *Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus parasiticus* var. *globosus*, *Aspergillus penicillioides*, *Aspergillus phoenicis*, *Aspergillus rugulosus*, *Aspergillus sclerotiorum*, *Aspergillus sojae* var. *gymnosardae*, *Aspergillus sydowi*, *Aspergillus tamarii*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus terricola*, *Aspergillus toxicarius*, *Aspergillus unguis*, *Aspergillus ustus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus vitricolae* und *Aspergillus wentii*. Vor allem wird hierbei die Anhaftung von *Aspergillus flavus* und *Aspergillus nidulans* vermindert bzw. im wesentlichen ganz verhindert.

Unter keratinophilen Pilzen sind solche Haut- und/oder Haarpilze zu verstehen, die in verhornter Haut und deren Anhangsgebilden (insbesondere Haaren und/oder Nägeln) wachsen. Insbesondere sind darunter Dermatophyten und alle Spezies der Gattung *Malassezia* zu verstehen. Unter Dermatophyten sind erfindungsgemäß insbesondere alle Spezies der Gattungen *Trichophyton*, *Microsporum* und *Epidermophyton* zu verstehen.

Der keratinophile Pilz *Malassezia*, ein Hefepilz, gilt als Erreger von vermehrter Schuppenbildung der Haut, beispielsweise auf dem Kopf (Haarschuppen). Außerdem wird dieser Organismus als Auslöser der Hautkrankheit *Pityriasis versicolor* betrachtet. Insbesondere ist es daher von Vorteil, die Adhäsion von *Malassezia*, insbesondere die der Spezies *M. furfur* (auch bekannt unter dem Namen *Pityrosporum ovale*), *M. pachydermatis*, *M. sympodialis* und/oder *M. globosa* zu vermindern bzw. im wesentlichen zu verhindern.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die keratinophilen Pilze ausgewählt aus *Trichophyton mentagrophytes*, *T. rubrum*, *T. asteroides*, *T. concentricum*, *T. equinum*, *T. meginii*, *T. gallinae*, *T. tonsurans*, *T. schoenleinii*, *T. terrestre*, *T. verrucosum*, *T. violaceum*, *Microsporum canis*, *Microsporum audouinii*,

M. gypseum, *Epidermophyton flossocum*, *Malassezia furfur*, *M. sympodialis*, *M. globosa* und *M. pachydermatis*.

Unter Dermatophyten sind erfindungsgemäß insbesondere zu verstehen *Trichophyton mentagrophytes*, *T. rubrum*, *T. asteroides*, *T. concentricum*, *T. equinum*, *T. megninii*, *T. gallinae*, *T. tonsurans*, *T. schoenleinii*, *T. terrestre*, *T. verrucosum*, *T. violaceum*, *Microsporum canis*, *Microsporum audouinii*, *M. gypseum* und *Epidermophyton flossocum*.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird durch die Anhaftung von Algen, von human-, tier- und/oder pflanzenpathogenen Viren sowie von Bakteriophagen vermindert.

Algen sind ein- bis vielzellige, verschieden gefärbte, primär photoautotrophe Pflanzen bzw. photoautotrophe Bakterien von meist thallophytischer Organisation, deren Gameten und Sporen bildende Organe in der Regel einzellig sind und eventuell Hüllen aus sterilen Zellen besitzen. Algen werden nach ihrer Pigmentzusammensetzung in Grün-, Rot-, Blau- und Braunalgen unterschieden, wobei vor allem Grün- und Blaualgen an Fassaden und Baustoffen relevant sind. Die relevanten Vertreter der Blaualgen (Cyanobacteria) sind aus den Gattungen *Anabaena*, *Anacystis*, z.B. *Anacystis montana*, *Gloeocapsa*, *Lyngbia*, *Nostoc*, *Oscillatoria*, z.B. *Oscillatoria lutea*, *Phormidium*, *Schizothrix* und *Scytonema*. Gattungen der Grünalgen (Chlorophyta) sind beispielsweise *Chlorella*, *Choricystis*, *Chlamydomonas*, *Chlorococcum*, *Stichococcus*, insb. *Stichococcus bacillaris*, *Ulothrix* und *Trentepohlia*, insb. *Trentepohlia odorata*. Erfindungsgemäß kann nun die Anhaftung von Algen auf Oberflächen insbesondere in sehr feuchten Räumen sowie Aquarien, aber auch auf solchen Oberflächen, die der Witterung ausgesetzt sind, wie z.B. Baustoffen, darunter insbesondere Dichtstoffe bzw. Versiegelungen, durch die Verwendung von nichtionischen Tensiden vermindert werden.

Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen

Unter Freisetzung ist im Sinne der Erfindung zu verstehen, wenn die Terpene und/oder Duftstoffalkohole langsam aus den erfindungsgemäß zu verwendenden

Stoffen gebildet oder freigesetzt werden. Dies kann insbesondere über ein sich einstellendes Gleichgewicht zwischen gebundener und freier Form der Terpene und/oder Duftstoffalkohole oder über Bindungsspaltung, insbesondere Hydrolyse von kovalenten Bindungen geschehen.

Unter dem Begriff "Duftstoffalkohole" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Duftstoffe verstanden, die über eine oder mehrere, bevorzugt ein oder zwei Hydroxylgruppen verfügen, welche veresterbar oder verestert sind, unabhängig davon, wie das Molekül weiter aufgebaut ist. So lassen sich auch Salicylsäureester als Duftstoffalkohole einsetzen. Geeignet sind dabei alle Kombinationen von geometrischen Isomeren. Ebenfalls ist es möglich, Ester dieser Verbindungen einzusetzen, bspw. Anethol (1-Methoxy-4-(1-propenylbenzol) oder Linalylacetat.

Besonders bevorzugt werden Duftstoffalkohole mit ein oder zwei freien Hydroxylgruppen eingesetzt. Aus der großen Gruppe der Duftstoffalkohole, zu denen auch die Terpenalkohole (die im weiteren genauer beschrieben sind) gehören, lassen sich bevorzugte Vertreter mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe nennen, so dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind: 10-Undecen-1-ol, 2,6-Dimethylheptan-2-ol, 2-Methylbutanol, 2-Methylpentanol, 2-Phenylpropanol, 2-tert-Butylcyclohexanol, 3,5,5-Trimethylcyclohexanol, 3-Hexanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 3-Octanol, 3-Phenylpropanol, 4-Heptenol, 4-Isopropylcyclohexanol, 4-tert-Butylcyclohexanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 6-Nonen-1-ol, 9-Decen-1-ol, alpha-Methylbenzylalkohol, 1-Hydroxy-4-(1-propenylbenzol), Amylsalicylat, Benzylalkohol, Benzylsalicylat, Butylsalicylat, Citronellol, Cyclohexylsalicylat, Decanol, Dihydromyrcenol, Dimethylbenzylcarbinol, Dimethylheptanol, Dimethyloctanol, Ethylsalicylat, Ethylvanillin, Eugenol, Heptanol, Hexylsalicylat, Isoeugenol, Isopulegol, Menthol, Myrtenol, n-Hexanol, Nerol, Nonanol, Octanol, para-Menthan-7-ol, Phenylethylalkohol, Phenylsalicylat, Tetrahydrogeraniol, Tetrahydrolinalool, Thymol, trans-2-cis-6-Nonadicnol, trans-2-Nonen-1-ol, trans-2-Octenol, Undecanol, Zimtalkohol. Bevorzugt sind beispielsweise Eugenol und dessen Derivate, 1-Hydroxy-4-(1-propenylbenzol), Isoeugenol, Citronellol, Menthol.

Unter Terpenen sind erfindungsgemäß alle aus Isopreneinheiten aufgebauten Naturstoffe und Derivate zu verstehen. Bevorzugt sind beispielsweise Farnesol, Patchoulialkohol, Squalen, Geraniol.

Erfindungsgemäß sind gemäß einer besonderen Ausführungsform unter Terpenen insbesondere die Mono-, Sesqui- und/oder Diterpene zu verstehen. Es können azyklische, monozyklische und/oder bizyklische sowie höherzyklische Mono-, Sesqui- und/oder Diterpene eingesetzt werden.

Unter den Derivaten von Monoterpenen, Sesquiterpenen bzw. Diterpenen sind beispielsweise Alkohole, wie zum Beispiel Farnesol und deren Ether, Säuren, wie zum Beispiel Farnesolsäure, sowie deren Ester und andere funktionelle Gruppen tragende Mono-, Sesqui- bzw. Diterpene zu verstehen. Geeignet sind dabei alle Kombinationen von geometrischen Isomeren. Ebenfalls darunter fällt α -Farnesen (3,7,11-Trimethyl-1,3,6,10-Dodekatetraen) sowie β -Farnesen (7,11-Dimethyl-3-Methylen-1,6,10-Dodekatrien) und Nerolidol (3,7,11-Trimethyl-1,6,10-Dodekatrien-3-ol) sowie Patchoulialkohol, Bisabolen, Sesquiphellandren, Zingiberen, Cadinen, Caryophyllene (insbesondere α -Caryophyllen (Humulen) und β -Caryophyllen), aryl-Tumeron, Tumeron, Xanthorrhizol, Vulgaren und β -Selinen. Als Monoterpene sind beispielsweise α - bzw. β -Ocimen, Linalool, Linalylacetat, Borneole, Isoborneole, Carene, Terpeneole, *p*-Menthadiene, Limonen, Nerol, Nerolsäure, Geraniol, Geraniumsäure, α - bzw. β -Phellandren und/oder Thujon, insbesondere Geraniol, Linalool und/oder Thujon bevorzugt geeignet. Als Beispiel für die Diterpene sei hier Geranylgeraniol (3,7,11,15-Tetramethyl-2,6,10,14-Hexadecatetraen-1-ol) sowie seine Isomere und Derivate genannt.

Es können ebenfalls bevorzugt Pflanzenextrakte eingesetzt werden, die Duftstoffalkohole und/oder Terpene, insbesondere Mono-, Sesqui- und/oder Diterpene enthalten, beispielsweise Geraniumöl, Rosenöl, Patchouliöl, Fichtennadelöl, Orangenöl, Orangenblütenöl, Lavendelöl, Limettenöl, Jasminöl, Pfefferminzöl, Basilikumöl, Citronellöl, Zypressenöl, Zedernblätteröl, Zedernholzöl,

Korianderöl, Rosenholzöl, Thymianöl, Pimentöl, Ingweröl oder Nelkenöl, insbesondere Patchouliöl, Nelkenöl, Zypressenöl, Zedernholzöl und/oder Anisöl.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die freizusetzenden Mono-, Sesqui- und/oder Diterpene ausgewählt aus Geraniol, Citronellol, Farnesol und Patchoulialkohol. Diese Stoffe zeigen eine besonders gute Hemmwirkung auf die asexuelle Vermehrung von Pilzen, so dass mit geringem Wirkstoffeinsatz eine besonders gute Wirkung ohne fungistatische bzw. fungizide Effekte beobachtet werden kann.

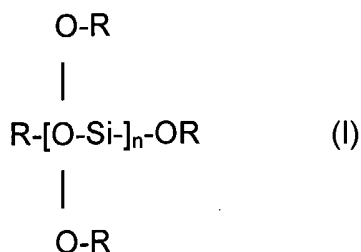
Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die freizusetzenden Terpene ausgewählt aus Terpenalkoholen, also solchen Terpenen, bevorzugterweise Mono-, Sesqui- und/oder Diterpenen, die eine freie Hydroxylgruppe tragen. Besonders bevorzugt sind dabei Citronellole, Geraniol, Farnesol und Patchoulialkohol.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Duftstoffalkohole ausgewählt aus Eugenol, Zimtalkohol und Anethol, insbesondere Eugenol.

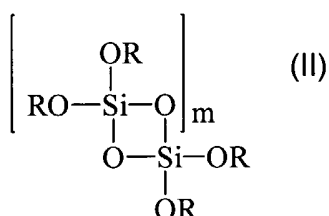
Nach einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, ausgewählt aus Kieselsäureestern von Duftstoffalkohole und/oder Terpenen, insbesondere Terpenalkoholen.

Die Herstellung der Kieselsäureester gelingt insbesondere durch einfache Umesterung von Kieselsäureestern ($n=1$) bzw. Oligokieselsäureestern ($n>1$) niederer Alkohole mit Duftstoff- und/oder Terpenalkoholen, wobei sowohl einzelne Duftstoff- und/oder Terpenalkohole als auch deren Gemische eingesetzt werden können. Je nach Reaktionszeit und -bedingungen werden die niederen Alkohole abgespalten und die Duftstoff- oder Terpenalkohole gebunden, wobei die Alkohole entlang der Si-O-Si-Kette leichter ausgetauscht werden als die terminalen Alkohole.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Kieseelsäureester gemäß einer der Formeln (I) oder (II) und/oder deren Mischungen eingesetzt.



und

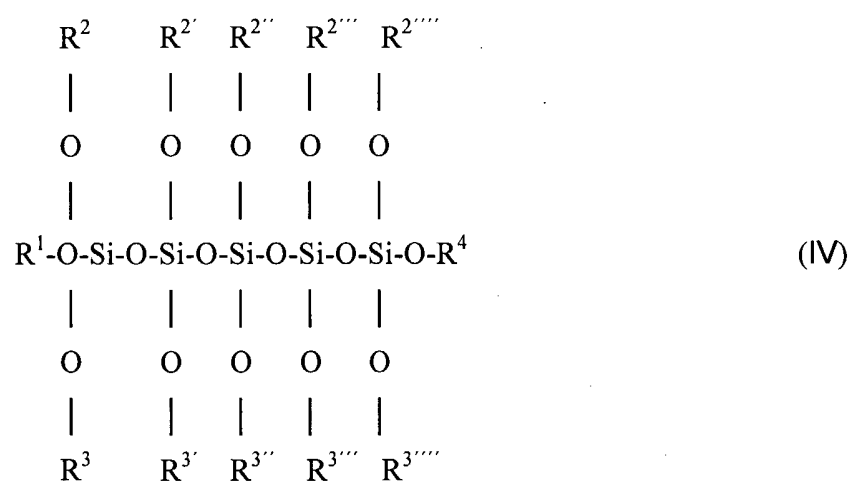
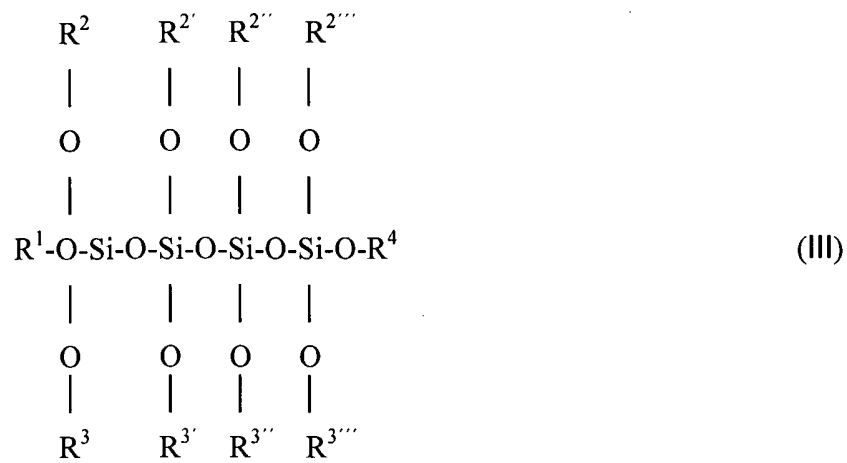


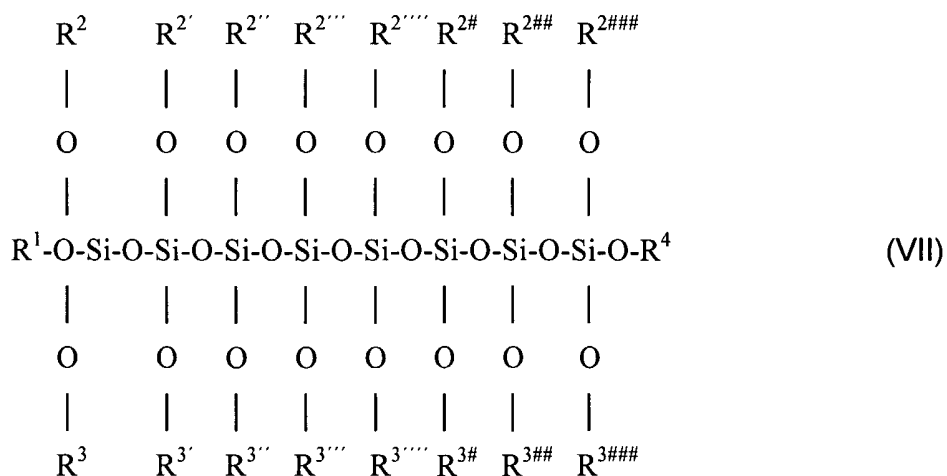
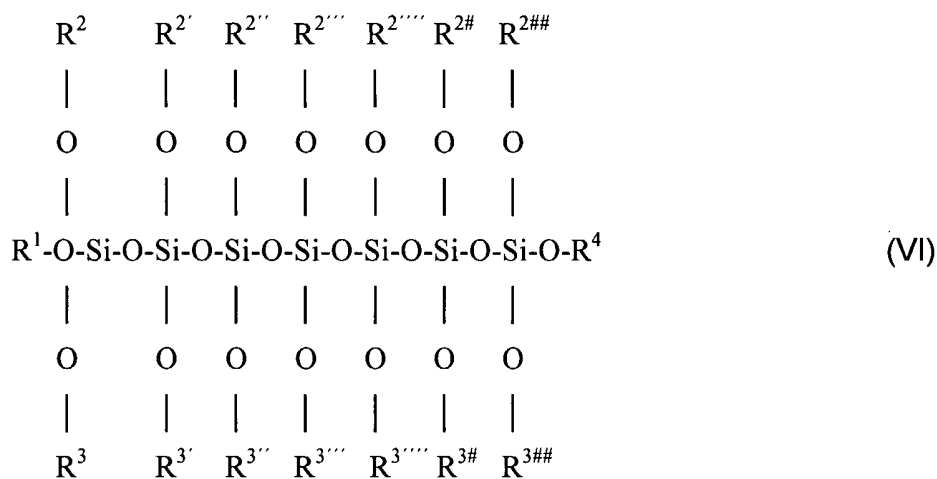
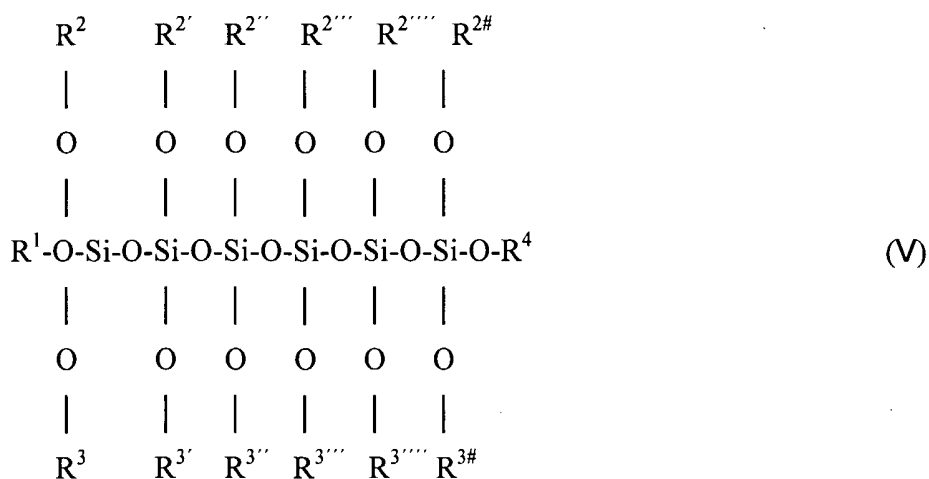
wobei mindestens ein R ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Terpenalkoholresten und Duftstoffalkoholresten, und alle anderen R unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die H, die geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten C₁₋₆-Kohlenwasserstoffreste, die Terpenalkoholreste, die Duftstoffalkoholreste sowie Polymere enthält, und m Werte aus dem Bereich 1 bis 20 und n Werte aus dem Bereich 1 bis 100 annimmt.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind mindestens zwei oder drei Reste R ausgewählt aus der Gruppe der Terpenalkoholreste und/oder Duftstoffalkoholreste.

Die Oligomerisierungsgrade "n" der erfindungsgemäßen Kieseelsäureester liegen zwischen 1 und 20. In bevorzugten Verbindungen nimmt n Werte zwischen 1 und 15, vorzugsweise zwischen 1 und 12 und insbesondere zwischen 1 und 10 unter besonderer Bevorzugung der Werte 4, 5, 6, 7 und 8, an. Besonders bevorzugte

Oligokieselsäureester lassen sich also durch die Formeln III, IV, V, VI und VII beschreiben:





In den Formeln III bis VII können die Reste R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, $R^{2'''}$, $R^{2''''}$, $R^{2\#}$, $R^{2\#\#}$, $R^{2\#\#\#}$, R^3 , $R^{3'}$, $R^{3''}$, $R^{3'''}$, $R^{3''''}$, $R^{3\#}$, $R^{3\#\#}$ und $R^{3\#\#\#}$ von jeweils ein und demselben Terpen- und/oder Duftstoffalkohol abgeleitet sein oder aus unterschiedlichen

Duftstoffalkoholen stammen. Im letzteren Fall setzt man bei der Umesterung Gemische verschiedener Terpen- und/oder Duftstoffalkohole ein und erhält auf diese Weise in Abhängigkeit von den eingesetzten Mengenverhältnissen der Terpen- und/oder Duftstoffalkohole gemischte Oligokieselsäureester, in denen die Reste R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, $R^{2'''}$, $R^{2''''}$, $R^{2\#}$, $R^{2\#\#}$, $R^{2\#\#\#}$, R^3 , $R^{3'}$, $R^{3''}$, $R^{3'''}$, $R^{3''''}$, $R^{3\#}$, $R^{3\#\#}$ und $R^{3\#\#\#}$ voneinander unterschiedlich sein können.

Obwohl auf diese Weise die unterschiedlichsten Ester herstellbar sind, kann es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sein, vollständig umgeesterte Oligokieselsäureester herzustellen, die nur auf einem einzigen Duftstoffalkohol bzw. Terpenalkohol basieren, d.h. daß die Reste R^1 bis R^4 identisch sind, also vom gleichen Duftstoff- bzw. Terpenalkohol stammen.

Insbesondere bevorzugt sind als Duftstoff- oder Terpenalkoholreste Eugenol, Citronellole, Patchoulialkohol, Farnesol und Geraniol.

Da die Ausgangsverbindungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus ökonomischen Gründen vorzugsweise keine Reinstoffe sind, sondern technische Gemische von Kieselsäuren bzw. Kieselsäureestern niederer Alkohole mit unterschiedlichen Oligomerisierungsgraden, findet sich die Verteilung der Oligomerisierungsgrade auch in den erfindungsgemäßen Estern wieder. Es können entsprechend auch Gemische der Duftstoff- und/oder Terpenalkohole, z.B. auch die entsprechenden Pflanzenextrakte und/oder Duftöle, wie bereits beschrieben, eingesetzt werden. Die in den Formeln III bis VII angegebenen Verbindungen stellen dabei einzelne Spezies dar, die in technischen Gemischen der erfindungsgemäßen Kieselsäureester bevorzugt in hohen Mengen vorkommen. Erfindungsgemäß einsetzbar sind aber auch die Gemische der genannten Verbindungen und damit gebrochene Oligomerisierungsgrade.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäureester zeichnen sich durch eine gute Hydrolysestabilität aus und können auch in wäßrigen Medien bzw. in Herstellprozessen für Granulate, Dichtungsmassen, etc. eingesetzt werden, ohne dabei übermäßige Aktivitätsverluste zu erleiden. Die Freisetzung von Terpenen

und/oder Duftstoffalkoholen aus den erfindungsgemäßen Stoffen erfolgt dadurch langsam und in vergleichsweise geringen Mengen, so dass über einen längeren Zeitraum kontinuierlich eine nicht fungizide bzw. fungistatische Konzentration der Terpene und/oder Duftstoffalkohole aus den Produkten freigesetzt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind die C₁₋₆-Kohlenwasserstoffreste unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl und *tert*-Butyl.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform können sich ein oder mehrere Polymerreste an den Kieselsäureestern befinden. Bevorzugt werden solche Polymere zur Herstellung der Kieselsäureester eingesetzt, die freie Hydroxylgruppen enthalten. Insbesondere sind der oder die Polymerrest(e) ausgewählt aus Stärke und/oder dessen Derivaten, Cellulose und/oder dessen Derivaten, Polyvinylalkohol, Polyolen, Hydroxypolydimethylsiloxanen (ganz besonders α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxane) und Polyphenolen, insbesondere Polyvinylalkohol. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn sich ein Polymerrest an den Duftstoff- und/oder Terpenalkohol tragenden Kieselsäureestern befindet. Für die Verwendung in Dichtungsmassen ist es besonders bevorzugt eher kurzkettige Polymere einzusetzen.

Diese spezielle Ausführungsform hat den Vorteil, dass man die Kieselsäureester je nach Anwendungsgebiet individuell auf den Anwendungszweck bzw. die – gegebenheiten anpassen kann. Beispielsweise sind solche Polymere besonders geeignet, die Einarbeitbarkeit der Stoffe zu verbessern, die Haftung, insbesondere an Oberflächen, zu erhöhen und die Freisetzungseigenschaften der Terpene und/oder Duftstoffalkohole gewünschtermaßen zu beeinflussen.

Nach einer weiteren besonderen Ausführungsform sind die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, ausgewählt aus Estern von Terpenalkoholen und/oder Duftstoffalkoholen mit Polymeren. Auch für diese Stoffe ergeben sich bessere Anpassbarkeit an den Anwendungszweck, beispielsweise ein besseres Aufziehen oder Anhaften an Oberflächen oder günstigere Bedingungen für die

Einarbeitbarkeit. Die Hydrolyse dieser Esterbindung, z. B. bei sich wiederholendem Kontakt mit Wasser setzt langsam die Wirkstoffe frei, die dann die asexuelle Vermehrung von Pilzen hemmen können.

Besonders bevorzugt werden solche Stoffe durch Reaktion der Terpenalkohole und/oder Duftstoffalkohol mit solchen Polymere durchgeführt, die funktionelle Gruppen tragen, die insbesondere ausgewählt sind aus Säuregruppen, Säurechloridgruppen, Estergruppen, primären, sekundären und tertiären Amidgruppen.

Bevorzugterweise werden als Polymere erfindungsgemäß Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäure, Polymethacrylsäureester, Polycarbonsäuren, (insbesondere Carboxymethylcellulose) sowie Copolymere aus dem zugrundeliegenden Monomer (auch mit anderen als den genannten Monomeren) und primäre, sekundäre oder tertiäre Polyacrylamide eingesetzt. Insbesondere sind dabei Kettenlängen von ca. 2000 bis 300000 g/mol bevorzugt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, ausgewählt aus Polymeren, die durch Umsetzung von Terpenalkoholen und/oder Duftstoffalkoholen mit Monomeren oder Polymeren, die ein oder mehrere Isocyanatgruppen tragen, entstehen. Die sich durch die Reaktion von einer Alkoholfunktion mit einer Isocyanatgruppe ergebenen Urethane hydrolysieren ebenfalls langsam und geben den Wirkstoff kontrolliert frei.

Bevorzugt ist der Einsatz von monomeren aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di- und/oder Triisocyanaten mit Terpen- und/oder Duftstoffalkoholen. Die daraus entstehenden Urethane bzw. Polyurethane (bei Verwendung von Isocyanaten mit mehreren Isocyanatgruppen) können ebenfalls hydrolysieren und die Wirkstoffe langsam freisetzen.

Als Monoisocyanate sind beispielsweise die linearen oder verzweigten aliphatischen Monoisocyanate mit 6 bis 44 C-Atomen, beispielsweise

Hexylisocyanat, Heptylisocyanat, Octylisocyanat, Nonylisocyanat, Decylisocyanat, Undecylisocyanat, Dodecylisocyanat, Tridecylisocyanat, Quaterdecylisocyanat, Pentadecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Heptadecylisocyanat, Octadecylisocyanat und die entsprechenden höheren Homologe dieser Reihe bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind aromatische Monoisocyanate wie Phenylisocyanat, Benzylisocyanat oder Biphenylisocyanat.

Als Diisocyanate ($Q(NCO)_2$) sind insbesondere solche bevorzugt, bei denen Q ausgewählt ist aus einem aliphatischen, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen oder einen ggf. substituierten araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise genannt seien hier Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Dimerfettsäurediisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (IDPI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethyl, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-2,2, 1,3- und 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol oder deren Gemische, 2,2', 2,4 oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Tetramethylxylyldiisocyanat, p-Xylyldiisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Besonders bevorzugt sind Toluendiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat und meta-Tetramethylxylyldiisocyanat.

Als Triisocyanate kommen dabei hauptsächlich aromatische Triisocyanate in Frage wie zum Beispiel der Thiophosphorsäure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), das Triphenylmethan-4,4',4"-Triisocyanat sowie insbesondere die verschiedenen isomeren trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI).

Weiterhin sind als Triisocyanate auch Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen geeignet, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin. Auch bei diesen Addukten gelten die oben genannten Einschränkungen bezüglich des

Diisocyanatgehaltes sowie des Gehaltes an Polyisocyanaten mit einer Funktionalität >3.

Auch aliphatische Triisocyanate wie zum Beispiel das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (HDI) oder das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder auch die gleichen Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet.

Polyisocyanate sind die Dimerisierungs- oder Trimerisierungsprodukte der bereits als bevorzugt genannten Diisocyanate. Beispiele für geeignete Isocyanate sind die Dimerisierungs- oder Trimerisierungsprodukte der Diisocyanate 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI), oder ein Gemisch der genannten Isomeren, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (2,2'-MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,3-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes MDI (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat-1,6 (HDI), 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat (IPCI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat (BEPDI), Lysindiisocyanat (LDI), 1,12-Dodecyldiisocyanat, Cyclohexyl-1,3- oder -1,4-diisocyanat, 2-Methylpentamethylendiisocyanat (MPDI) oder dergleichen, beispielsweise enthaltend Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidon-, Carbidiimid- oder Ketonimingruppen wie sie durch Dimerisierung oder Trimerisierung der oben genannten Diisocyanate entstehen. Besonders geeignet sind oligomere oder polymere Isocyanatgruppen tragende Verbindungen, wie sie beispielsweise bei der Isocyanatherstellung anfallen oder als Restprodukte bei der Destillierung von Isocyanatrohprodukten im Destillationssumpf verbleiben. Beispiele für in diesem Zusammenhang besonders geeignete Materialien sind Roh-MDI, wie es direkt nach der Herstellung von MDI erhältlich ist, und Polymer-MDI, wie es nach der Destillation von MDI aus dem Roh-MDI im Destillationssumpf verbleibt.

Es ist bevorzugt, eine entsprechende Menge an Terpen- und/oder Duftstoffalkohol zu den Monomeren hinzuzugeben und so entsprechende Monomere zu erzeugen.

So können Stoffe erzeugt werden, die je nach verwendeten Monomeren (Monoisocyanate, Diisocyanate, Triisocyanate oder Polyisocyanate) ein oder mehrere, insbesondere ein, zwei oder drei Terpen- und/oder Duftstoffalkoholreste tragen. Es ist dabei auch möglich, über eine Polymerisationsreaktion eine Polymerkette mit endständigen Terpen- und/oder Duftstoffalkoholresten zu erzeugen.

Solche Monomere bzw. Polymere können beispielsweise in Dichtungsmassen direkt in der Kartusche oder in einem separaten Kompartiment als Additive eingesetzt werden. Ebenfalls können auch bei der Produktion der Dichtungsmassen, insbesondere bei solchen auf Urethanbasis, die entsprechenden Terpen- und/oder Duftstoffalkohole direkt zu den Monomeren der Dichtungsmassen zugegeben werden. Der Einsatz der Reaktionsprodukte aus Mono-, Di- und/oder Triisocyanaten mit Terpen- und/oder Duftstoffalkoholen in Dichtungsmassen ist besonders bevorzugt.

Als Kettenverlängerungsmittel, die im Rahmen einer Polymerisationsreaktion zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffe zusätzlich eingesetzt werden können, eignen sich beispielsweise mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Trimethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit oder Glucose. Auch niedermolekulare Polyesterdiole wie Bernsteinsäure-, Glutarsäure- oder Adipinsäure-bis-(hydroxyethyl)-ester, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder niedermolekulare, Ethergruppen aufweisende Diole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol können mit verwendet werden. Ebenfalls geeignet sind Amine wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminopropan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Aminosäurehydrazide wie 2-Aminoessigsäurehydrazid oder Bis-hydrazide wie Bernsteinsäurebishydrazid. Die Mitverwendung von im Sinne einer Isocyanat-Polyadditionsreaktion tri- oder höherfunktionellen Verbindungen in geringen

Anteilen ist zur Erzielung eines gewissen Verzweigungsgrades ebenso möglich wie die bereits erwähnte mögliche Mitverwendung von tri- oder höherfunktionellen Polyisocyanaten zum gleichen Zweck. Einwertige Alkohole wie n-Butanol oder n-Dodecanol und Stearylalkohol können in geringen Mengen mitverwendet werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, ausgewählt aus Käfigmolekülen, die mit Terpenen und/oder Duftstoffalkoholen beladen sind.

Unter Käfigmolekülen sind im erfindungsgemäßen Zusammenhang insbesondere solche organischen makrocyclischen Moleküle zu verstehen, die eine käfigartige, räumliche Struktur aufweisen und in der Lage sind, als sogenannte Wirtsmoleküle ein oder mehrere sogenannte Gastmoleküle einzuschließen. Bevorzugt wird jeweils nur ein Gastmolekül eingeschlossen.

Die gezielte, langsame Freisetzung von den zur Hemmung der asexuellen Vermehrung von Pilzen geeigneten Terpenen und/oder Duftstoffalkoholen, kann auch über Gleichgewichtseinstellung aus einer (häufig nicht kovalenten) Bindung oder durch Komplexierung eines Terpens und/oder Duftstoffalkohols aus einem Käfigmolekül stattfinden.

Die Einarbeitbarkeit dieser Verbindungen in die erfindungsgemäßen Produkte, insbesondere in solche mit hydrophoberem Charakter, ist aufgrund der eher hydrophoben Außenhülle der Käfigsubstanzen besonders gut.

Ein besonders großer Vorteil der Verwendung von Käfigmolekülen ist, dass es möglich ist, die herausdiffundierenden Terpene und/oder Duftstoffalkohole nach einer längeren Zeit in den Produkten wieder aufzuladen.

Insbesondere ist der Einsatz in Fugendichtmassen geeignet, da dort entweder durch entsprechende Mittel und auch durch Reinigungsmittel, die die freien Terpene und/oder Duftstoffalkohole vor allem wegen des Dufts enthalten, dazu dienen können, ohne besondere Umstände die entsprechenden Käfigmoleküle

wieder mit freien Terpenen und/oder Duftstoffalkoholen zu beladen. Insbesondere sind dabei auch konzentrierte Lösungen der genannten Wirkstoffe oder auch die Pflanzenöle und -extrakte, die diese Wirkstoffe enthalten geeignet, die entsprechende Beladung wieder herzustellen. Daher kann es auch bevorzugt sein, Produkte herzustellen, die nicht von vornherein die freien Wirkstoffe komplexiert bzw. gebunden in den Käfigmolekülen enthalten, sondern erst in der Anwendungssituation durch diese beladen werden. Formulierungstechnisch ist das für den Fachmann bekannte Einsatzgebiete sinnvoll.

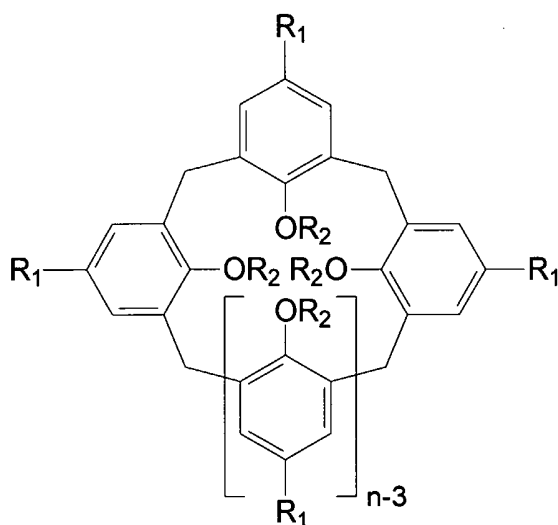
Als organische Käfigmoleküle seien Cucurbiturile, Calixarene, Calixresorcarene, Cyclodextrine, Cyclophane, Kronenether, Fullerene, Cryptophane, Carceranden, Hemicarceranden, Cyclotrimeratrylene, Spheranden und Cryptanden genannt.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß die Cucurbiturile, Calixarene und Calixresorcarene, ganz besonders Cucurbiturile.

Cucurbiturile und ihre Herstellung sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der WO 00/68232 und der EP-A 1 094 065 sowie der dort zitierten weiteren Literatur. Unter einem im Sinne der Erfindung einsetzbaren Cucurbituril ist grundsätzlich jeder Stoff zu verstehen, der in der Literatur als zu dieser Verbindungsklasse gehörig beschrieben ist. Definitionsgemäß einbezogen sind hier die in der WO 00/68232 beschriebenen Cucurbiturile und substituierten Cucurbiturile sowie die in der EP-A 1 094 065 beschriebenen Cucurbituril-Derivate. Anstelle eines einheitlichen Cucurbiturils, substituierten Cucurbiturils oder Cucurbituril-Derivats können ebenso Mischungen von zwei oder mehr derartiger Verbindungen eingesetzt werden. Soweit im folgenden Text von einem Cucurbituril die Rede ist, und nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, ist darunter in gleicher Weise ein chemisch einheitliches Cucurbituril oder auch ein Gemisch zweier oder mehrerer Cucurbiturile, substituierten Cucurbiturile und/oder Cucurbituril-Derivate zu verstehen. Dementsprechend beziehen sich Mengenangaben von Cucurbiturilen, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, stets auf die Gesamtmenge des einen oder der mehreren Cucurbiturile, substituierten Cucurbiturile und/oder Cucurbituril-Derivate.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind Cucurbit[n]urile der Ringgröße 5 bis 11, sowie deren Gemische, wobei Cucurbit[6]uril sowie Mischungen mit einem überwiegenden Anteil an Cucurbit[6]uril besonders bevorzugt sind.

Weiterhin können Calix[n]arene gemäß Formel (VIII) eingesetzt werden.



wobei

R₁ ausgewählt ist aus R₁ = H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus -OH, -OR', -NH₂, -NHR', -NR'R'', NR'R''R'''+, NO₂, Halogen, SO₃H, SO₃M (M = Alkalimetalle, Erdalkalimetalle), Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Amiden, Estern, -SO₂NH₂, -SO₂NHR, -SO₂NR'R'', -SO₂Halogen, schwefel-, phosphor-, siliziumhaltigen Gruppen.

und

R₂ ausgewählt ist aus R₂ = H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl, sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus -OH, -OR', -NH₂, -NHR', -NR'R'', -NR'R''R'''+, -NO₂, Halogen, -SO₃H, -

SO₃M (M = Alkalimetalle, Erdalkalimetalle), Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Amiden, Estern, -SO₂NH₂, -SO₂NHR', -SO₂NR'R'', -SO₂Halogen, schwefel-, phosphor-, oder siliziumhaltigen Gruppen,

wobei R', R'', R''' unabhängig von einander ausgewählt sind aus H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl, substituierten Alkyle, Aryle, Alkenyle, Alkynyle

Bevorzugt sind dabei Calixarene gemäß Formel (VIII) für die gilt:

R₁ ausgewählt ist aus R₁ = H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus -OH, -OR', -NH₂, -NHR', -NR'R'', NR'R''R'''+, NO₂, Halogen, SO₃H, Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Amiden, Estern, -SO₂NR'R''.

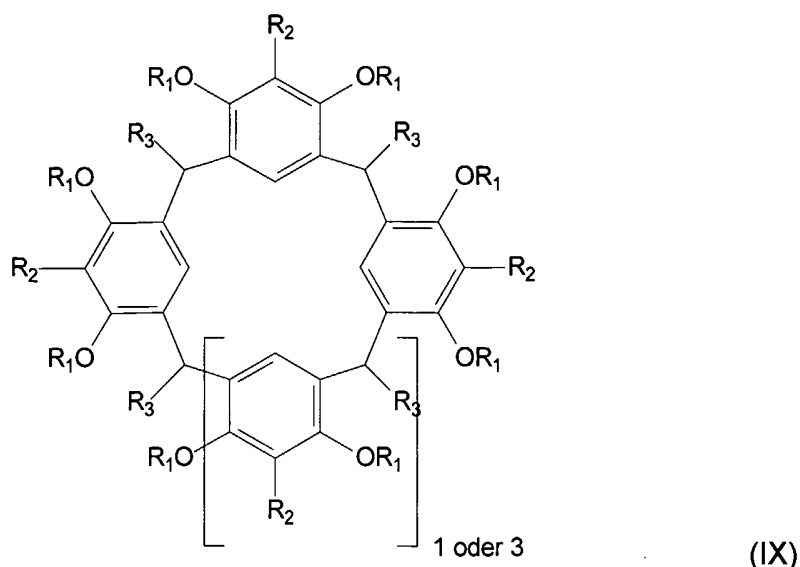
und

R₂ ausgewählt ist aus R₂ = H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl, sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus -OH, -OR', -NH₂, -NR'R'', -NR'R''R'''+, -NO₂, Halogen, -SO₃H, Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Amiden, Estern, -SO₂NR'R''.

wobei R', R'', R''' unabhängig von einander ausgewählt sind aus H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind Calix[n]arene der Ringgröße n= 4 bis 12, sowie deren Gemische, wobei Calix[6]- und/oder Calix[4]arene sowie Mischungen mit einem überwiegenden Anteil an Calix[6]- und/oder Calix[4]arene besonders bevorzugt sind.

Darüber hinaus sind Calix[n]resorcarene, auch als Resorcinarene bekannt, gemäß Formel IX zu verwenden. N gibt dabei die Zahl der Kettenglieder an und kann 4 oder 6 betragen.



wobei R_1 , R_2 und R_3 ausgewählt sind aus:

$R_1 =$ H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl, sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus -OH, -OR, -NH₂, -NHR', -NR'R'', NR'R''R'''+, -NO₂, Halogen, SO₃H, SO₃M (M = Alkalimetalle, Erdalkalimetalle), Carbonsäuren, Ketone, Aldehyde, Amide, Ester, SO₂NH₂, SO₂NHR, SO₂NR₂, SO₂Halogen, schwefel-, phosphor-, siliziumhaltige Gruppen

und

R_2, R_3 unabhängig von einander ausgewählt sind aus $R_2, R_3 =$ H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl, sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus -OH, -OR, -NH₂, -NHR, NR'R'', NR'R''R'''+, -NO₂, Halogen, -SO₃H, -SO₃M (M = Alkalimetalle, Erdalkalimetalle), Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Amidinen, Estern, -SO₂NH₂, -SO₂NHR, -SO₂NR₂, -SO₂Halogen, schwefel-, phosphor-, siliziumhaltige Gruppen,

und wobei R', R'', R''' unabhängig von einander ausgewählt sind aus H, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkynyl sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen.

Bevorzugt sind Calix[4]resorcarene und/oder Calix[6]resorcarene gemäß Formel

(IX), für die gilt, dass

R_1 ausgewählt ist aus $R_1 = H$, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus $-OH$, $-OR'$, $-NH_2$, $-NHR'$, $-NR'R''$, $NR'R''R'''$, NO_2 , Halogen, SO_3H , Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Amiden, Estern, $-SO_2NR'R''$.

und

R_2, R_3 unabhängig von einander ausgewählt sind aus $R_2, R_3 = H$, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl, sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen, die Gruppen tragen, die ausgewählt sind aus $-OH$, $-OR'$, $-NH_2$, $-NR'R''$, $-NR'R''R'''$, $-NO_2$, Halogen, $-SO_3H$, Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Amiden, Estern, $-SO_2NR'R''$.

wobei R' , R'' , R''' unabhängig von einander ausgewählt sind aus H , Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl sowie substituierten Alkylen, Arylen, Alkenylen, Alkinylen.

Insbesondere ist es bevorzugt, wenn $R_2 = R_3$ ist, d.h. R_2 und R_3 die gleichen Substituenten darstellen.

Besonders bevorzugt werden als Gastmoleküle mit den genannten Käfigverbindungen Eugenol, Farnesol, Geraniol, Patchoulialkohol und Anethol bzw. die diese Stoffe enthaltenden Pflanzenextrakte (insbesondere Öle, beispielsweise Patchouli-, Anis- oder Nelkenöl) als Terpene und/oder Duftalkohole eingesetzt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform werden die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, in solchen Konzentrationen eingesetzt, dass die Endkonzentration der freigesetzten Komponenten nicht fungizid (pilzabtötend) oder fungistatisch (pilzwachstumshemmend) wirken. Ein besonderer Vorteil dieser Ausführungsform ist es, dass das Risiko einer Resistenzbildung gegenüber den verwendeten Stoffen relativ gering ist, da die Pilze weder abgetötet noch ihr

Wachstum gehemmt werden. Diese minimalen Hemmkonzentrationen können in dem Fachmann bekannter Weise einfach bestimmt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, in einer Menge bis zu 50 Gew.-% enthalten, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%.

Die Konzentrationen, die im Endprodukt zum gewünschten Ergebnis führen, sind bedeutend geringer als die angegebenen, da für viele Produkte Verdünnungen berücksichtigt werden müssen. Für Waschmittel muss beispielsweise mit einem Verdünnungsfaktor (Verhältnis Waschmittelkonzentrat : Wasser) von 1:20 bis zu 1:200 gerechnet werden. Häufig liegt das Verdünnungsverhältnis für Waschmittel zwischen 1:60 und 1:100, beispielsweise 1:80. In der fertigen Anwendungslösung zeigen insbesondere Konzentrationen von 0,0001 bis 5 Gew.-% eine besonders gute adhäsionshemmende Wirkung. Bevorzugt werden 0,001 bis 2 Gew.-%, beispielsweise 0,1 Gew.-%, eingesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Stoffe in solchen Endkonzentrationen eingesetzt, dass sie nicht toxisch wirken. Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist, dass die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen nur in geringen Konzentrationen vorhanden sein müssen, damit die Anhaftung der Pilze an Oberflächen vermindert bzw. im wesentlichen ganz verhindert wird.

Die Konzentrationen, die im Endprodukt zum gewünschten Ergebnis führen, sind zudem gegebenenfalls bedeutend geringer als die angegebenen, da für viele Produkte Verdünnungen berücksichtigt werden müssen. Für Waschmittel muss beispielsweise mit einem Verdünnungsfaktor (Verhältnis Waschmittelkonzentrat : Wasser) von 1:20 bis zu 1:200 gerechnet werden. Häufig liegt das Verdünnungsverhältnis für Waschmittel zwischen 1:60 und 1:100, beispielsweise 1:80.

Bei den biotischen Oberflächen, die erfindungsgemäß mit den anti-adhäsiven Stoffen behandelt werden können, kann es sich insbesondere um die Haut, vor allem um die menschliche Haut handeln. Der Begriff Haut umfasst hierbei neben der Haut selbst auch die Schleimhaut und die Hautanhangsgebilde.

Bei den abiotischen Oberflächen, die erfindungsgemäß mit den anti-adhäsiven Stoffen behandelt werden können, kann es sich insbesondere um Textilien, Keramiken, Metallen, Filtermedien, Baustoffen, Bauhilfsstoffen, Pelzen, Papier, Fellen, Leder und/oder Kunststoffen handeln und/oder um Oberflächen, die häufig in Kontakt mit dem menschlichen Körper kommen. Es kann sich bei den Oberflächen hierbei insbesondere um Wäsche, Prothesen oder Zahnersatz handeln. Bei den Textilien kann es sich hierbei vor allem um empfindliche Textilien handeln, bspw. um Seide, Mikrofaser oder Synthetikgewebe. Bei den Gegenständen kann es sich hierbei des weiteren um Katheter oder um andere aus Kunststoff oder Metallen hergestellten medizinischen Geräten handeln. Zur erfindungsgemäßen Verwendung können die Wirkstoffe insbesondere zu Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, zu kosmetischen oder pharmazeutischen Zusammensetzungen und insbesondere zu Mund- oder Zahnpflegemitteln zugegeben werden oder darin eingearbeitet sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist des weiteren die Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, zur Herstellung von Arzneimitteln zur Behandlung von Pilzinfektionen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, Zubereitungen und Materialien, die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, enthalten und/oder mit diesen beschichtet bzw. ausgerüstet sind.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, Zubereitungen und/oder Materialien kann es sich insbesondere handeln um kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, Waschmittel, Reinigungsmittel, Textilbehandlungsmittel, Nachspülmittel, Handwaschmittel, Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Filtermedien, Klebstoffen,

Dichtungsmassen, Verpackungen, Baustoffen, Bauhilfsstoffen, Textilien, Pelzen, Papier, Fellen und Leder sowie Mittel zur Ausrüstung oder Behandlung von Oberflächen, Baustoffen, Dichtungsmassen, Filtermedien, Bauhilfsstoffen, Keramiken, Kunststoffen, Metallen, Textilien, Pelzen, Papier, Fellen, Leder oder Verpackungen.

Pharmazeutische oder kosmetische Zubereitungen

Die erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffe können hierbei insbesondere in pharmazeutischen oder kosmetischen Zubereitungen für die orale, perorale (z.B. sublinguale), topische, enterale, parenterale (z.B. subkutane, intramuskuläre, intradermale oder intravenöse) oder rektale Applikation enthalten sein. Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Arzneimittel werden diese bevorzugt in die Form eines pharmazeutischen Präparats gebracht, das neben dem Wirkstoff geeignete Träger-, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe für die jeweilige Applikationsform sowie gegebenenfalls weitere Wirkstoffe enthält.

Die erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffe sind hierbei vorzugsweise in Mengen bis zu 3 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-% in den Zubereitungen enthalten. Die Dosierung der Wirkstoffe kann je nach Verabreichungsart, Alter und Gewicht des Patienten, Art und Schwere der zu behandelnden Erkrankung und ähnlichen Faktoren variieren.

Die Applikation kann insbesondere oral oder sublingual als Feststoff in Form von Kapseln oder Tabletten oder als Flüssigkeit in Form von Lösungen, Tinkturen, Suspensionen, Elixieren, Aerosolen oder Emulsionen oder vaginal oder rektal in Form von Globuli oder Suppositorien oder in Form von gegebenenfalls auch subkutan intramuskulär oder intravenös anwendbaren Injektionslösungen erfolgen. Ebenso kommen die topische oder intrathekale Applikation in Frage.

Für die Verabreichung auf enteralem Weg können die pharmazeutischen Zubereitungen beispielsweise in Form von Tabletten, Kapseln, Dragees, Sirupen, Suspensionen, Lösungen, Pulvern, Granulaten oder Emulsionen vorliegen.

Für die Verabreichung auf parenteralem Weg können die Zubereitungen beispielsweise in Form von Lösungen oder Suspensionen zur Perfusion oder Injektion vorliegen, insbesondere können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe als wässrige Lösungen in polyhydroxyethoxyliertem Rizinusöl vorliegen. Für die Verabreichung auf rektalem Weg können die Zubereitungen beispielsweise in Form von Suppositorien vorliegen.

Zur Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen lassen sich die Wirkstoffe, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Wirksubstanzen, zusammen mit einem oder mehreren inerten üblichen Trägerstoffen und/oder Verdünnungsmitteln, z. B. mit Gelatine, Gummi arabicum, Maisstärke, Milchzucker, Rohrzucker, Sorbitol, mikrokristalliner Cellulose, Magnesiumstearat, Polyvinylpyrrolidon, Zitronensäure, Weinsäure, Wasser, Benzylalkohol, Polyalkylenglycol, Wasser/Ethanol, Wasser/Glycerin, Wasser/Sorbit, Wasser/Polyethylenglykol, Propylenglykol, Titandioxid, einem Cellulosederivat wie z.B. Carboxymethylcellulose oder fetthaltigen Substanzen wie Hartfett, Talkum oder pflanzliche Öle oder deren geeigneten Gemischen, in übliche galenische Zubereitungen wie Tabletten, Dragees, Kapseln, Pulver, Suspensionen, Tropfen, Ampullen, Säfte oder Zäpfchen einarbeiten. Gegebenenfalls können darüber hinaus Konservierungs-, Stabilisierungs-, Netzmittel, Emulgatoren oder Salze zur Veränderung des osmotischen Druckes oder Puffer enthalten sein. Als Träger können auch grenzflächenaktive Hilfsstoffe wie Salze der Gallensäuren oder tierische oder pflanzliche Phospholipide, aber auch Mischungen davon sowie Liposome oder deren Bestandteile verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffen beispielsweise auch weitere adhäsionshemmende Wirkstoffe enthalten, beispielsweise solche wie in WO 03/051124 beschrieben. Ferner kann der Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Kombination mit antimikrobiellen, insbesondere antibakteriellen, antimykotischen und/oder antiseptischen Wirkstoffen und/oder in Kombination mit adstringierenden Stoffen erfolgen.

Bei den antimykotischen Wirkstoffen handelt es sich hierbei vorzugsweise um solche, die zur Behandlung bei Pilzbefall, insbesondere im Falle von Candidosen, bereits üblicherweise angewendet werden. Hierbei kann es sich insbesondere um Antimykotika vom Polyen-Typ, vor allem um Nystatin, Amphotericin B oder Natamycin, und/oder um Antimykotika vom Azol-Typ, vor allem um Miconazol, Clotrimazol oder Ketokonazol, handeln. Durch Kombination mit anderen antimykotischen Wirkstoffen kann die Entfernung der Pilze gegebenenfalls beschleunigt werden, wobei vorzugsweise ein synergistischer Effekt auftritt. Bei Verwendung von anti-mikrobiellen Wirkstoffen können diese vorteilhafterweise in niedrigeren Konzentrationen verwendet werden als bei der bisherigen Behandlung üblich.

Bei den adstringierenden Stoffen kann es sich insbesondere um Aluminiumsalze, Phenolkondensationsprodukte (künstliche Gerbstoffe), Naturstoffe und gerbstoffhaltige Drogen handeln.

So kann beispielsweise eine "äußerliche" Herdsanierung bei Candidosen durch erfindungsgemäße anti-adhäsive Stoffe auch in Kombination mit Nystatin oder Amphotericin B, insbesondere im Bereich von Sigma (Dragees), der Mundschleimhaut (Suspension, Haftsalbe) und der Vulva (Globuli) erfolgen. Bei der systemischen Behandlung kann zusätzlich kurzfristig Ketokonazol eingesetzt werden. Ergänzend oder alternativ kann eine Austrocknungsbehandlung (Puder, Pasten, Schüttelmixturen, Leinenstreifen zwischen Hautfalten), sowie eine anfängliche kurzfristige Herstellung einer intakten Hornschicht unter Verwendung von Corticoiden oder einer "künstlichen" Hornschicht unter Verwendung von Adstringentien erfolgen, wobei die erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffe hier ebenfalls hinzugegeben werden können.

Zur lokalen Therapie im Schleimhautbereich, insbesondere bei Schleimhautnekrosen, kann Pinselung mit einer wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffe erfolgen, die zusätzlich Pyoktanin (0,5-1

%) enthalten kann. Alternativ ist hier etwa auch eine Kombinationsbehandlung von erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffen mit Boraxglycerin denkbar.

Im vaginalen Bereich kann beispielsweise die Applikation in Form einer Creme oder in Form von Globuli erfolgen, wobei neben den erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffen auch Azol-Antimycotica, insbesondere Clotrimazol, enthalten sein können.

Zur prophylaktischen Behandlung oder Nachbehandlung kann ein wirkstofffreier Puder und desinfizierende Cremes eingesetzt werden, die ebenfalls die erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffe enthalten können.

Eine Kombinationsbehandlung (mit Antimykotika und/oder Corticoiden) kann gegebenenfalls im akuten Anfangsstadium durchgeführt werden, besonders bei sekundärer oder gleichzeitiger Candida-Besiedlung von Ekzemen oder Psoriasisherden, insbesondere im intertriginösen Bereich.

Hautbehandlungsmittel

In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den pharmazeutischen oder kosmetischen Zubereitungen um solche zur topischen Applikation auf die Haut und deren Anhangsgebilde und/oder zur Applikation auf die Schleimhaut, insbesondere im oralen oder genitalen Bereich, bzw. zur intertriginösen Applikation. Im folgenden werden diese Zubereitungen auch als Hautbehandlungsmittel bezeichnet.

Bei dem Hautbehandlungsmittel kann es sich hierbei insbesondere um eine Lotion, eine Creme, eine Salbe, eine Paste, ein Öl, ein Gel, ein Puder, ein Spray bzw. Aerosol, eine Lösung, insbesondere alkoholische Lösung, bzw. Tinktur, um einen feuchten Verband, einen Okklusionsverband, ein Pflaster, ein Stiftpräparat, ein Haarbehandlungs- oder Haarpflegemittel, insbesondere ein Haarshampoo, eine Haarlotion, eine Haarkur oder ein Haarwasser, ein Schaumbad, ein Duschbad oder ein Fußbad handeln.

Der physiologische Träger der Hautbehandlungsmittel umfasst vorzugsweise ein oder mehrere Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, wie z.B. Fette, Öle, Überfettungsmittel, Wachse, Silikone, Emulgatoren, Dispergiermittel, Perlglanzwachse, Alkohole, Polyole, Konsistenzgeber, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, Quellmittel, Hydrotrope bzw. anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Polymere, Tenside, Weichmacher, Schaumbremsen, Alkalinisierungs- oder Acidifizierungsmittel, Enthärter, Adsorbentien, Lichtschutzmittel, Elektrolyte, Sequestrierungsmittel, organische Lösungsmittel, Konservierungsmittel, keimhemmende Wirkstoffe, insbesondere Fungizide oder Bakterizide, Antioxidantien, biogene Wirkstoffe, Vitamine, Proteinhydrolysate, Mono-, Oligo- und Polysaccharide, Enzyminhibitoren, insbesondere MMP1-inhibierende Substanzen, Desodorantien bzw. Geruchsabsorber, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, α -Hydroxy- und α -Ketocarbonsäuren, Duftstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente.

In dem erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel kann insbesondere mindestens ein Pflanzenextrakt enthalten sein. Der Pflanzenextrakt kann beispielsweise durch Extraktion der gesamten Pflanze, aber auch ausschließlich durch Exktraktion aus Blüten und/oder Blättern und/oder Samen und/oder anderen Pflanzenteilen, hergestellt werden. Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus dem Meristem, also dem teilungsfähigen Bildungsgewebe der Pflanzen, und die Extrakte aus speziellen Pflanzen wie Grünem Tee, Hamamelis, Kamille, Ringelblume, Stiefmütterchen, Paeonie, Aloe Vera, Rosskastanie, Salbei, Weidenrinde, Zimtbaum (cinnamon tree), Chrysanthemen, Eichenrinde, Brennessel, Hopfen, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandeln, Fichtennadeln, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Kiwi, Guave, Limette, Mango, Aprikose, Weizen, Melone, Orange, Grapefruit, Avocado, Rosmarin, Birke, Buchensprossen, Malve, Wiesenschaumkraut, Schafgarbe, Quendel, Thymian, Melisse, Hauhechel, Eibisch (Althaea), Malve (*Malva sylvestris*), Veilchen, Blättern der schwarzen Johannisbeere, Huflattich, Fünffingerkraut, Ginseng, Ingwerwurzel und Süßkartoffel als Pflanzenextrakt bevorzugt. Vorteilhaft eingesetzt werden können auch Algenextrakte. Die erfindungsgemäß verwendeten Algenextrakte stammen aus Grünalgen, Braunalgen, Rotalgen oder Blaualgen (Cyanobakterien).

Die zur Extraktion eingesetzten Algen können sowohl natürlichen Ursprungs als auch durch biotechnologische Prozesse gewonnen und soweit erwünscht gegenüber der natürlichen Form verändert sein. Die Veränderung der Organismen kann gentechnisch, durch Züchtung oder durch Kultivierung in mit ausgewählten Nährstoffen angereicherten Medien erfolgen. Bevorzugte Algenextrakte stammen aus Seetang, Blaualgen, aus der Grünalge *Codium tomentosum* sowie aus der Braunalge *Fucus vesiculosus*. Ein besonders bevorzugter Algenextrakt stammt aus Blaualgen der Species *Spirulina*, die in einem Magnesium-angereicherten Medium kultiviert wurden.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus *Spirulina*, Grünem Tee, Aloe Vera, Meristem, Hamamelis, Aprikose, Ringelblume, Guave, Süßkartoffel, Limette, Mango, Kiwi, Gurke, Malve, Eibisch und Veilchen. Die erfindungsgemäßen Mittel können auch Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten enthalten.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können beispielsweise Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol und zwar sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen. Die Wasserdampfdestillation fällt erfindungsgemäß unter die bevorzugten Extraktionsverfahren. Die Extraktion kann aber gegebenenfalls auch in Form von Trockenextraktion erfolgen.

Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch. Je nach Wahl der Extraktionsmittel kann es bevorzugt sein, den Pflanzenextrakt durch Zugabe eines Lösungsvermittlers zu stabilisieren.

Als Lösungsvermittler geeignet sind z. B. Ethoxylierungsprodukte von gegebenenfalls gehärteten pflanzlichen und tierischen Ölen. Bevorzugte Lösungsvermittler sind ethoxylierte Mono-, Di- und Triglyceride von C₈₋₂₂-Fettsäuren mit 4 bis 50 Ethylenoxid-Einheiten, z. B. hydriertes ethoxyliertes Castoröl, Olivenölethoxylat, Mandelölethoxylat, Nerzölethoxylat, Polyoxyethylenglykolcapryl-/caprinsäureglyceride, Polyoxyethylenglycerinmonolaurat und Polyoxyethylenglykokokosfettsäureglyceride.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird weiterhin auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Als Enzyminhibitoren können die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel beispielsweise Esteraseinhibitoren enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

Als Enzyminhibitoren kommen insbesondere auch MMP-1-inhibierende Substanzen in Frage, insbesondere ausgewählt aus Photolyase und/oder T4 Endonuclease V, Propylgallat, Precocenen, 6-Hydroxy-7-methoxy-2,2-dimethyl-1(2H)-benzopyran, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-7-methoxy-2,2-dimethyl-1(2H)-benzopyran (als Handelsprodukt Lipochroman 6™ von der Firma Lipotec SA erhältlich) und deren Gemischen. Precocene sind in Pflanzen vorkommende Chromen-Derivate, die als Hormone bekannt sind (The Merck Index, 12. Auflage, Merck & Co. 1996). Die MMP-1-inhibierende Wirkung dieser Substanzen ist in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10016016 A1 beschrieben. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

In den erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel kann des weiteren mindestens ein Ester von Retinol (Vitamin A₁) mit einer C₂₋₁₈-Carbonsäure enthalten sein. Bevorzugte Retinolester sind Retinylacetat und Retinylpalmitat, besonders bevorzugt ist Retinylpalmitat. Die Retinolester werden in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform, insbesondere bei der Verwendung als Emulsion, als tensidische Lösung oder als Reinigungsmittel, enthalten die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel mindestens eine oberflächenaktive Substanz als Emulgator oder Dispergiermittel. Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten, die die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W – Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O – Emulsionen. W/O-Emulsionen, die ohne hydrophile Emulgatoren stabilisiert sind, sind in den Offenlegungsschriften DE 19816665 A1 und DE 19801593 A1 offenbart.

Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare C₈-C₂₂-Fettalkohole, an C₁₂-C₂₂-Fettsäuren und an C₈-C₁₅-Alkylphenole,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an C₃-C₆-Polyole, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanamide und Fettsäureglucamide,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen, z. B. das im Handel erhältliche Produkt Montanov[®] 68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Partialester von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten C₈-C₂₂-Fettsäuren,
- Sterole (Sterine). Als Sterole wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterole) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterole) isoliert werden. Beispiele für Zoosterole sind das Cholesterol und das Lanosterol. Beispiele geeigneter Phytosterole sind Beta-Sitosterol, Stigmasterol, Campesterol und Ergosterol. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterole, die sogenannten Mykosterole, isoliert.
- Phospholipide, vor allem die Glucose-Phospholipide, die z. B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z. B. Eidotter oder Pflanzensamen (z. B. Sojabohnen) gewonnen werden,
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen wie Sorbit,
- Polyglycerine und Polyglycinderivate, bevorzugt Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls[®] PGPH) und Polyglyceryl-3-diisostearat (Handelsprodukt Lameform[®] TGI),

- Lineare und verzweigte C₈-C₃₀-Fettsäuren und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist mindestens ein ionischer Emulgator, ausgewählt aus anionischen, zwitterionischen, ampholytischen und kationischen Emulgatoren, enthalten. Bevorzugte anionische Emulgatoren sind Alkylsulfate, Alkylpolyglycoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glycoethergruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglyceridsulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweißfettsäurekondensate. Zwitterionische Emulgatoren tragen im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁻ - oder -SO₃⁻ -Gruppe. Besonders geeignete zwitterionische Emulgatoren sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat.

Ampholytische Emulgatoren enthalten außer einer C₈ - C₂₄-Alkyl- oder -Acylgruppe mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe im Molekül und können innere Salze ausbilden. Beispiele für geeignete ampholytische Emulgatoren sind N-Alkylglycine, N-Alkylaminopropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamiodopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Die ionischen Emulgatoren sind in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel schäumende nichtionische, zwitterionische, anionische und kationische Tenside enthalten.

Beispiele für nichtionische Tenside sind

- alkoxylierte Fettsäurealkylester der Formel $R^1CO-(OCH_2CHR^2)_xOR^3$,
in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Methyl, R^3 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und x für Zahlen von 1 bis 20 steht,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Fettsäure-N-alkylglucamide,
- C_8 - C_{22} -Alkylamin-N-oxide,
- Alkylpolyglykoside entsprechend der allgemeinen Formel $RO-(Z)_x$ wobei R für eine C_8 - C_{16} -Alkylgruppe, Z für Zucker sowie x für die Anzahl der Zuckereinheiten steht. Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können lediglich einen bestimmten Alkylrest R enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor. Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R im wesentlichen aus C_8 - und C_{10} -Alkylgruppen, im wesentlichen aus C_{12} - und C_{14} -Alkylgruppen, im wesentlichen aus C_8 - bis C_{16} -Alkylgruppen oder im wesentlichen aus C_{12} - bis C_{16} -Alkylgruppen besteht.

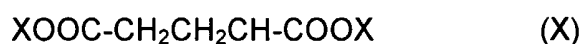
Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt, beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine

sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt. Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5, bevorzugt 1,1 bis 2,0 besonders bevorzugt 1,1 bis 1,8 Zuckereinheiten. Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{COO}^{(-)}$ - oder $\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimid-azoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete schäumende Aniontenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkanolgruppe,

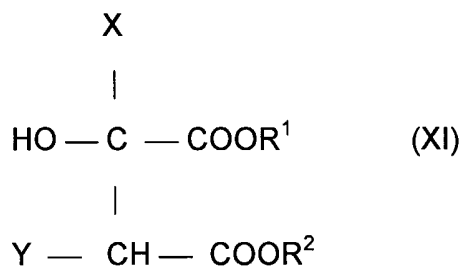
- Acylglutamate der Formel (X),





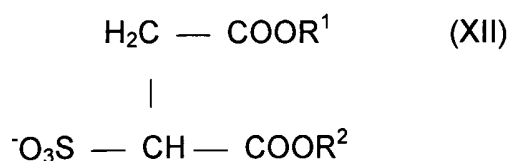
in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und X für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, beispielsweise Acylglutamate, die sich von Fettsäuren mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wie beispielsweise $\text{C}_{12/14}$ - bzw. $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und/oder Stearinsäure, insbesondere Natrium-N-cocoyl- und Natrium-N-stearoyl-L-glutamat,

- Ester einer hydroxysubstituierten Di- oder Tricarbonsäure der allgemeinen Formel (XI),



in der $\text{X}=\text{H}$ oder eine $-\text{CH}_2\text{COOR}$ -Gruppe ist, $\text{Y}=\text{H}$ oder $-\text{OH}$ ist unter der Bedingung, dass $\text{Y}=\text{H}$ ist, wenn $\text{X}=-\text{CH}_2\text{COOR}$ ist, R , R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, eine Ammoniumgruppe, das Kation einer ammonium-organischen Base oder einen Rest Z bedeuten, der von einer polyhydroxylierten organischen Verbindung stammt, die aus der Gruppe der veretherten(C_6 - C_{18})-Alkylpolysaccharide mit 1 bis 6 monomeren Saccharideinheiten und/oder der veretherten aliphatischen (C_6 - C_{16})-Hydroxyalkylpolyole mit 2 bis 16 Hydroxylresten ausgewählt sind, unter der Maßgabe, daß wenigstens eine der Gruppen R , R^1 oder R^2 ein Rest Z ist,

- Ester des Sulfobernsteinsäure-Salzes der allgemeinen Formel (XII),

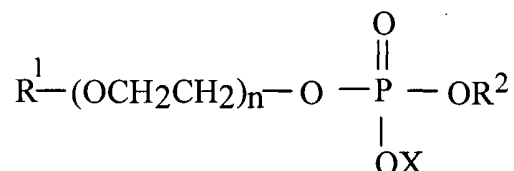


in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, eine Ammoniumgruppe, das Kation einer ammoniumorganischen Base oder einen Rest Z bedeuten, der von einer polyhydroxylierten organischen Verbindung stammt, die aus der Gruppe der veretherten ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$)-Alkylpolysaccharide mit 1 bis 6 monomeren Saccharideinheiten und/oder der veretherten aliphatischen ($\text{C}_6\text{-C}_{16}$)-Hydroxyalkylpolyole mit 2 bis 16 Hydroxylresten ausgewählt ist, unter der Maßgabe, daß wenigstens eine der Gruppen R^1 oder R^2 ein Rest Z ist,

- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremonoalkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Ethoxygruppen,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $\text{R-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_x\text{-CH}_2\text{-COOH}$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcosinate mit einem linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,
- Acyltaurate mit einem linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,
- Acylisethionate mit einem linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $\text{R-O(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_z\text{-SO}_3\text{X}$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen, besonders

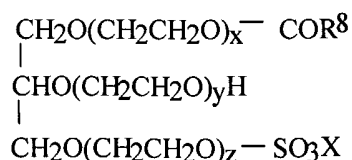
bevorzugt mit 8 - 18 C-Atomen, $z = 0$ oder 1 bis 12, besonders bevorzugt 3, und X ein Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Zink-, Ammoniumion oder ein Monoalkanol-, Dialkanol- oder Trialkanolammoniumion mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkanolgruppe ist, wobei ein besonders bevorzugtes Beispiel Zinkcocoylethersulfat mit einem Ethoxylierungsgrad von $z = 3$ ist,

- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel



in der R^1 bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Rest $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^1$ oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder $\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$, mit R^3 bis R^6 unabhängig voneinander stehend für einen C_1 bis C_4 Kohlenwasserstoffrest, steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel $\text{R}^7\text{CO}(\text{AlkO})_n\text{SO}_3\text{M}$, in der $\text{R}^7\text{CO-}$ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für CH_2CH_2 , CHCH_3CH_2 und/oder CH_2CHCH_3 , n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht, wie sie in der DE-OS 197 36 906.5 beschrieben sind,
- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel



in der R^8CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische

Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate eingesetzt, in der R^8CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Erfindungsgemäß kann es für bestimmte Applikationen vorteilhaft sein, milde, d.h. besonders hautverträgliche, Tenside wie Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefin sulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel können ferner mindestens einen organischen oder mineralischen oder modifizierten mineralischen Lichtschutzfilter enthalten. Bei den Lichtschutzfiltern handelt es sich um bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende Substanzen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. Man unterscheidet UVA-Filter und UVB-Filter. Die UVA- und UVB-Filter können sowohl einzeln als auch in Mischungen eingesetzt werden. Der Einsatz von Filter-Mischungen ist erfindungsgemäß bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten organischen UV-Filter sind vorzugsweise ausgewählt aus den Derivaten von Dibenzoylmethan, Zimtsäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Benzophenon, Campher, p-Aminobenzoessäureestern, o-Aminobenzoessäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen, symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten 1,3,5-Triazinen, monomeren und oligomeren 4,4-Diarylbutadiencarbonsäureestern und -carbonsäureamiden, Ketotricyclo(5.2.1.0)decan, Benzalmalonsäureestern sowie beliebigen Mischungen

der genannten Komponenten. Die organischen UV-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte öllösliche UV-Filter sind 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (Parsol® 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-campher, 4-(Dimethylamino)-benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester, 4-(Dimethylamino)-benzoesäureamylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene), Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester (3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin (Octyl Triazone) und Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb[®] HEB) sowie beliebige Mischungen der genannten Komponenten.

Bevorzugte wasserlösliche UV-Filter sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze, Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze, Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Einige der öllöslichen UV-Filter können selbst als Lösungsmittel oder Lösungsvermittler für andere UV-Filter dienen. So lassen sich beispielsweise Lösungen des UV-A-Filters 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (z. B. Parsol® 1789) in verschiedenen UV-B-Filtern herstellen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten daher in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion in Kombination mit mindestens einem UV-B-Filter, ausgewählt aus 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-

ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester und 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat. In diesen Kombinationen liegt das Gewichtsverhältnis von UV-B-Filter zu 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion zwischen 1:1 und 10:1, bevorzugt zwischen 2:1 und 8:1, das molare Verhältnis liegt entsprechend zwischen 0,3 und 3,8, bevorzugt zwischen 0,7 und 3,0.

Bei den erfindungsgemäß bevorzugten anorganischen Lichtschutzpigmenten handelt es sich um feindisperse oder kolloiddisperse Metalloxide und Metallsalze, beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen, so genannte Nanopigmente. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z. B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Besonders bevorzugt sind Titandioxid und Zinkoxid.

Weiterhin können in den erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmitteln mindestens ein Proteinhydrolysat oder dessen Derivat enthalten sein. Erfindungsgemäß können sowohl pflanzliche als auch tierische Proteinhydrolysate eingesetzt werden. Tierische Proteinhydrolysate sind z. B. Elastin-, Collagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Erfindungsgemäß bevorzugt sind pflanzliche Proteinhydrolysate, z. B. Soja-, Weizen-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Reisproteinhydrolysate. Entsprechende Handelsprodukte sind z. B. DiaMin® (Diamalt), Gluadin® (Cognis), Lexein® (Inolex) und Crotein® (Croda).

An Stelle der Proteinhydrolysate können zum einen anderweitig erhaltene Aminosäuregemische, zum anderen auch einzelne Aminosäuren sowie deren

physiologisch verträgliche Salze eingesetzt werden. Zu den erfindungsgemäß bevorzugten Aminosäuren gehören Glycin, Serin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Pyroglutaminsäure, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin und Histidin sowie die Zinksalze und die Säureadditionssalze der genannten Aminosäuren.

Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, z. B. in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Entsprechende Handelsprodukte sind z. B. Lamepon® (Cognis), Gluadin® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® oder Crotein® (Croda).

Erfindungsgemäß einsetzbar sind auch kationisierte Proteinhydrolysate, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, von der Pflanze, von marinen Lebensformen oder von biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Bevorzugt sind kationische Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für erfindungsgemäß verwendete kationische Proteinhydrolysate und -derivate seien einige der unter den INCI – Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte aufgeführt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyl Arginine

Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin. Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

In den erfindungsgemäßen Mitteln sind die Proteinhydrolysate und deren Derivate beziehungsweise die Aminosäuren und deren Derivate in Mengen von 0,01 – 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel mindestens ein Mono-, Oligo- oder Polysaccharid oder deren Derivate enthalten.

Erfindungsgemäß geeignete Monosaccharide sind z. B. Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose und Talose, die Desoxyzucker Fucose und Rhamnose sowie Aminos Zucker wie z. B. Glucosamin oder Galactosamin. Bevorzugt sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Fucose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß geeignete Oligosaccharide sind aus zwei bis zehn Monosaccharideinheiten zusammengesetzt, z. B. Saccharose, Lactose oder Trehalose. Ein besonders bevorzugtes Oligosaccharid ist Saccharose. Ebenfalls besonders bevorzugt ist die Verwendung von Honig, der überwiegend Glucose und Saccharose enthält.

Erfindungsgemäß geeignete Polysaccharide sind aus mehr als zehn Monosaccharideinheiten zusammengesetzt. Bevorzugte Polysaccharide sind die aus α -D-Glucose-Einheiten aufgebauten Stärken sowie Stärkeabbauprodukte wie Amylose, Amylopektin und Dextrine. Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft sind chemisch und/oder thermisch modifizierte Stärken, z. B. Hydroxypropylstärkephosphat, Dihydroxypropyldistärkephosphat oder die Handelsprodukte Dry Flo®. Weiterhin bevorzugt sind Dextrans sowie ihre Derivate, z. B. Dextransulfat. Ebenfalls bevorzugt sind nichtionische Cellulose-Derivate, wie Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, sowie kationische Cellulose-Derivate,

z. B. die Handelsprodukte Celquat® und Polymer JR®, und bevorzugt Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 (Polyquaternium-10) sowie Polyquaternium-24. Weitere bevorzugte Beispiele sind Polysaccharide aus Fucose-Einheiten, z. B. das Handelsprodukt Fucogel®. Besonders bevorzugt sind die aus Aminosackereinheiten aufgebauten Polysaccharide, insbesondere Chitine und ihre deacetylierten Derivate, die Chitosane, und Mucopolysaccharide. Zu den erfindungsgemäß bevorzugten Mucopolysacchariden gehören Hyaluronsäure und ihre Derivate, z. B. Natriumhyaluronat oder Dimethylsilanolhyaluronat, sowie Chondroitin und seine Derivate, z. B. Chondroitinsulfat.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel mindestens ein filmbildendes, emulsionsstabilisierendes, verdickendes oder adhäsives Polymer enthalten, ausgewählt aus natürlichen und synthetischen Polymeren, die kationisch, anionisch, amphoter geladen oder nichtionisch sein können.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind kationische, anionische sowie nichtionische Polymere.

Unter den kationischen Polymeren bevorzugt sind Polysiloxane mit quaternären Gruppen, z. B. die Handelsprodukte Q2-7224 (Dow Corning), Dow Corning® 929 Emulsion (mit Amodimethicone), SM-2059 (General Electric), SLM-55067 (Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Th. Goldschmidt).

Bevorzugte anionische Polymere, die die Wirkung des erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffs unterstützen können, enthalten Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und als Monomere zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure. Ganz besonders bevorzugte anionische Polymere enthalten als alleiniges Monomer oder als Comonomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise in Salzform vorliegen kann. Innerhalb dieser

Ausführungsform ist es bevorzugt, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionischen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester. Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel®305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen. Auch die unter der Bezeichnung Simulgel®600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

Weitere besonders bevorzugte anionische Homo- und Copolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind zum Beispiel die Handelsprodukte Carbopol®. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer enthält als Monomer zu 80 - 98 % eine ungesättigte, gewünschtenfalls substituierte C₃₋₆-Carbonsäure oder ihr Anhydrid sowie zu 2 - 20 % gewünschtenfalls substituierte Acrylsäureester von gesättigten C₁₀₋₃₀-Carbonsäuren, wobei das Copolymer mit den vorgenannten Vernetzungsagentien vernetzt sein kann. Entsprechende Handelsprodukte sind Pemulen® und die Carbopol®-Typen 954, 980, 1342 und ETD 2020 (ex B.F. Goodrich).

Geeignete nichtionische Polymere sind beispielsweise Polyvinylalkohole, die teilverseift sein können, z. B. die Handelsprodukte Mowiol[®] sowie Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere und Polyvinylpyrrolidone, die z. B. unter dem Warenzeichen Luviskol[®] (BASF) vertrieben werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung der erfindungsgemäßen topischen Mittel durch Fettstoffe weiter optimiert werden.

Geeignete Fettstoffe sind zum Beispiel:

- pflanzliche Öle, wie Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls,
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe, z. B. 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol[®] S) oder Polydecen,
- Di-n-alkylether mit insgesamt 12 bis 36, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, z. B. Di-n-octylether (Cetiol[®] OE), Di-n- n-Hexyl-n-octylether und n-Octyl-n-decylether.
- Fettsäuren, besonders lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte C₈₋₃₀-Fettsäuren. Bevorzugt sind C₁₀₋₂₂-Fettsäuren. Beispiele sind die Isostearinsäuren und Isopalmitinsäuren wie die unter der Handelsbezeichnung Edenor[®] vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, die aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Stearinsäure.
- Fettalkohole, besonders gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit 6 - 30, bevorzugt 10 - 22 und ganz besonders bevorzugt 12 - 22 Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne

der Erfindung sind z. B. Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, z. B. 2-Ethylhexanol, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll.

- Esteröle, das heißt, Ester von C₆₋₃₀-Fettsäuren mit C₂₋₃₀-Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Als Alkohol- und Säurekomponenten der Esteröle können die vorstehend genannten Substanzen verwendet werden. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat, Isononansäure-C₁₆₋₁₈-alkylester, 2-Ethylhexylpalmitat, Stearinsäure-2-ethylhexylester, Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkoholcaprinat/-caprylat, n-Butylstearat, Oleylerucat, Isopropylpalmitat, Oleyloleat, Laurinsäurehexylester, Di-n-butyladipat, Myristylmyristat, Cetearyl Isononanoate und Ölsäuredecylester.
- Hydroxycarbonsäurealkylester, wobei die Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure bevorzugt sind, aber auch Ester der β -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, Zuckersäure, Schleimsäure oder Glucuronsäure geeignet sind und besonders bevorzugt die Ester von C₁₂-C₁₅-Fettalkoholen, z. B. die Handelsprodukte Cosmacol[®] der EniChem, Augusta Industriale, sind,
- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykoldioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykoldi(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, z. B. Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol[®] CC),
- Mono-, Di- und Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin, z. B. Monomuls[®] 90-O18, Monomuls[®] 90-L12 oder Cutina[®] MD,

- Wachse, insbesondere Insektenwachse wie Bienenwachs und Hummelwachs, Pflanzenwachse wie Candelillawachs und Carnaubawachs, Fruchtwachse, Ozokerit, Mikrowachs, Ceresin, Paraffin, Triglyceride gesättigter und gegebenenfalls hydroxylierter C_{16-30} -Fettsäuren, wie z. B. gehärtete Triglyceridfette (hydriertes Palmöl, hydriertes Kokosöl, hydriertes Rizinusöl), Glyceryltribehenat oder Glyceryltri-12-hydroxystearat, synthetische Vollester aus Fettsäuren und Glykolen (z. B. Syncrowachs®) oder Polyolen mit 2 – 6 C-Atomen, Ester von gegebenenfalls hydroxylierten C_{2-4} -Carbonsäuren mit Lanolinalkoholen und C_{12-18} -Fettalkoholen, Cholesterol- oder Lanosterolester von C_{10-30} -Fettsäuren, ethoxylierte C_{12-20} -Fettsäureglykolester, Fettsäuremonoalkanolamide mit einem C_{12-22} -Acylrest und einem C_{2-4} -Alkanolrest, synthetische Fettsäure-Fettalkoholestern, z. B. Stearylstearat oder Cetylpalmitat sowie Esterwachse aus natürlichen Fettsäuren und synthetischen C_{20-40} -Fettalkoholen (INCI-Bezeichnung C20-40 Alkyl Stearate),
- Siliconverbindungen, ausgewählt aus Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan und Siliconpolymeren, die gegebenenfalls quervernetzt sein können, z. B. Polydialkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, ethoxylierte Polydialkylsiloxane, bevorzugt die Substanzen mit der INCI-Bezeichnung Dimethicone Copolyol, sowie Polydialkylsiloxane, die Amin- und/oder Hydroxy-Gruppen enthalten.

Die Einsatzmenge der Fettstoffe beträgt 0,1 – 50 Gew.%, bevorzugt 0,1 – 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 – 15 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglykolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanol-

amid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fetterer und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Bevorzugt können zur Bekämpfung von Kopfschuppen die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit mindestens einem dieser Antischuppenmittel kombiniert eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Hautbehandlungsmittel kann des weiteren mindestens eine α -Hydroxycarbonsäure oder α -Ketocarbonsäure oder deren Ester-, Lacton- oder Salzform enthalten. Geeignete α -Hydroxycarbonsäuren oder α -Ketocarbonsäuren sind insbesondere ausgewählt aus Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, 2-Hydroxybutansäure, 2,3-Dihydroxypropansäure, 2-Hydroxypentansäure, 2-Hydroxyhexansäure, 2-Hydroxyheptansäure, 2-Hydroxyoctansäure, 2-Hydroxydecansäure, 2-Hydroxydodecansäure, 2-Hydroxytetradecansäure, 2-Hydroxyhexadecansäure, 2-Hydroxyoctadecansäure, Mandelsäure, 4-Hydroxymandelsäure, Äpfelsäure, Erythrarsäure, Threarsäure, Glucarsäure, Galactarsäure, Mannarsäure, Gularsäure, 2-Hydroxy-2-methylbernsteinsäure,

Gluconsäure, Brenztraubensäure, Glucuronsäure und Galacturonsäure. Die Ester der genannten Säuren sind ausgewählt aus den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl- und Hexadecylestern. Die α -Hydroxycarbonsäuren oder α -Ketocarbonsäuren oder ihre Derivate sind in Mengen von 0,1 - 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise:

- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, C, E und F, insbesondere 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A₂), β -Carotin (Provitamin des Vitamin A₁), Ascorbinsäure (Vitamin C), sowie die Palmitinsäureester, Glucoside oder Phosphate der Ascorbinsäure, Tocopherole, insbesondere α -Tocopherol sowie seine Ester, z. B. das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat; weiterhin Vitamin F, worunter essentielle Fettsäuren, besonders Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden werden,
- Vitamine, Provitamine oder Vitaminvorstufen der Vitamin B-Gruppe, insbesondere Vitamin B₁, B₂, B₃, B₅, B₆, B₇ oder B₁₂ oder deren Vorstufen, oder Derivate davon sowie Derivate von 2-Furanon,
- Allantoin,
- Bisabolol,
- Antioxidantien, zum Beispiel Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide,

Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis $\mu\text{mol/kg}$), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, das Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Katalase, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO , ZnSO_4), Selen und dessen Derivate (z. B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die als Antioxidans geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser Wirkstoffe,

- Ceramide und Pseudoceramide,
- Triterpene, insbesondere Triterpensäuren wie Ursolsäure, Rosmarinsäure, Betulinsäure, Boswelliasäure und Bryonolsäure,
- Monomere Catechine, besonders Catechin und Epicatechin, Leukoanthocyanidine, Catechinpolymere (Catechin-Gerbstoffe) sowie Gallotannine,
- Verdickungsmittel, z. B. Gelatine, Pflanzengumme und/oder Polysaccharide wie Agar-Agar, Guar-Gum, Guar-Guar, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Tylosen oder Johannisbrotkernmehl, hydrophile Kieselsäuren und/oder natürliche und synthetische Tone und Schichtsilikate, z. B. Bentonit, Hectorit, Montmorillonit oder Laponite[®], Ca-, Mg- oder Zn-Seifen von Fettsäuren, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole[®] von Goodrich oder Synthalene[®] von Sigma), Polyacrylamide, vollsynthetische Hydrokolloide wie Polyvi-

nylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid,

- Pflanzenglycoside,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- Dimethylisosorbid,
- Alpha-, beta- sowie gamma-Cyclodextrine, insbesondere zur Stabilisierung von Retinol,
- Lösungsmittel, Quell- und Penetrationsstoffe wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Propylenglykolmonoethylether, Glycerin und Diethylenglykol, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate
- Parfümöle, Pigmente sowie Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, z. B. α - und β -Hydroxycarbonsäuren,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft.

Die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel liegen bei topischer Verabreichung vorteilhafterweise in Form einer flüssigen oder festen Öl-in-Wasser-Emulsion, Wasser-in-Öl-Emulsion, Mehrfach-Emulsion, Mikroemulsion, PIT-Emulsion oder Pickering-Emulsion, in Form eines Hydrogels, eines alkoholischen Gels, eines Lipogels, in Form einer ein- oder mehrphasigen Lösung, eines Schaumes, einer Salbe, eines Pflasters, einer Suspension, eines

Puders oder einer Mischung mit mindestens einem als medizinischen Klebstoff geeigneten Polymer vor. Die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel können auch in wasserfreier Form, wie beispielsweise einem Öl oder einem Balsam, dargereicht werden. Hierbei kann der Träger ein pflanzliches oder tierisches Öl, ein Mineralöl, ein synthetisches Öl oder eine Mischung solcher Öle sein.

In einer besonderen Ausführungsform liegen die Hautbehandlungsmittel als Mikroemulsion vor. Unter Mikroemulsionen werden im Rahmen der Erfindung neben den thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen auch die sogenannten "PIT"-Emulsionen verstanden. Bei diesen Emulsionen handelt es sich um Systeme mit den 3 Komponenten Wasser, Öl und Emulgator, die bei Raumtemperatur als Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegen. Beim Erwärmen dieser Systeme bilden sich in einem bestimmten Temperaturbereich (als Phaseninversiontemperatur oder "PIT" bezeichnet) Mikroemulsionen aus, die sich bei weiterer Erwärmung in Wasser-in-Öl(W/O)-Emulsionen umwandeln. Bei anschließendem Abkühlen werden wieder O/W-Emulsionen gebildet, die aber auch bei Raumtemperatur als Mikroemulsionen oder als sehr feinteilige Emulsionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser unter 400 nm und insbesondere von etwa 100-300 nm, vorliegen. Erfindungsgemäß können solche Mikro- oder "PIT"-Emulsionen bevorzugt sein, die einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 200 nm aufweisen. Einzelheiten bezüglich dieser "PIT-Emulsionen" z. B. der Druckschrift Angew. Chem. 97, 655 - 669 (1985) zu entnehmen.

Denkbar ist auch, dass die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel in Form von Antitranspirantien und/oder Desodorantien vorliegen. Als Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich erfindungsgemäß beispielsweise wasserlösliche adstringierende oder eiweißkoagulierende metallische Salze, insbesondere anorganische und organische Salze des Aluminiums, Zirkoniums, Zinks und Titans sowie beliebige Mischungen dieser Salze. Erfindungsgemäß wird unter Wasserlöslichkeit eine Löslichkeit von wenigstens 4 g Aktivsubstanz pro 100 g Lösung bei 20 °C verstanden. Erfindungsgemäß verwendbar sind beispielsweise Alaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), Aluminiumsulfat, Aluminiumlactat, Natrium-Aluminium-Chlorhydroxylactat, Aluminiumchlorhydroxyallantoinat, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumsulfo-

carbolat, Aluminium-Zirkonium-Chlorohydrat, Zinkchlorid, Zinksulfocarbolat, Zinksulfat, Zirkoniumchlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Chlorohydrat-Glycin-Komplexe und Komplexe von basischen Aluminiumchloriden mit Propylenglycol oder Polyethylenglycol. Bevorzugt enthalten die flüssigen Wirkstoffzubereitungen ein adstringierendes Aluminiumsalz, insbesondere Aluminiumchlorohydrat, und/oder eine Aluminium-Zirkonium-Verbindung. Aluminiumchlorohydrate werden beispielsweise pulverförmig als Micro Dry[®] Ultrafine oder in aktivierter Form als Reach[®] 501 oder Reach[®] 103 von Reheis sowie in Form wäßriger Lösungen als Locron[®] L von Clariant oder als Chlorhydrol[®] von Reheis vertrieben. Unter der Bezeichnung Reach[®] 301 wird ein Aluminiumsesquichlorohydrat von Reheis angeboten. Auch die Verwendung von Aluminium-Zirkonium-Tri- oder Tetrachlorohydrat-Glycin-Komplexen, die beispielsweise von Reheis unter der Bezeichnung Rezal[®] 36G im Handel sind, ist erfindungsgemäß besonders vorteilhaft.

Der schweißhemmende Wirkstoff ist in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von 0,01 – 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 – 30 Gew.-% und insbesondere 5 – 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Aktivsubstanz in der gesamten Zusammensetzung, enthalten.

Als Deodorant-Wirkstoffe sind beispielsweise Duftstoffe, antimikrobielle, antibakterielle oder keimhemmende Stoffe, enzymhemmende Stoffe, Antioxidantien und Geruchsadsorbentien einsetzbar.

Geeignete antimikrobielle, antibakterielle oder keimhemmende Stoffe sind insbesondere C₁-C₄-Alkanole, C₂-C₄-Alkandiole, Organohalogenverbindungen sowie -halogenide, quartäre Ammoniumverbindungen, eine Reihe von Pflanzenextrakten und Zinkverbindungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin mindestens ein wasserlösliches Polyol enthalten, insbesondere ausgewählt aus wasserlöslichen Diolen, Triolen und höherwertigen Alkoholen sowie Polyethylenglycolen. Unter den Diolen eignen sich C₂-C₁₂-Diole, insbesondere 1,2-Propylenglycol, Butylenglycole wie z. B. 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butylenglycol und 1,4-Butylenglycol, Pentandiole,

z. B. 1,2-Pentandiol, sowie Hexandiole, z. B. 1,6-Hexandiol. Weiterhin bevorzugt sind Glycerin und technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-% oder Triglycerin, weiterhin 1,2,6-Hexantriol sowie Polyethylenglycole (PEG) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton, beispielsweise PEG-400, PEG-600 oder PEG-1000. Weitere geeignete höherwertige Alkohole sind die C₄-, C₅- und C₆-Monosaccharide und die entsprechenden Zuckeralkohole, z. B. Mannit oder Sorbit.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten das wasserlösliche Polyol in Mengen von 1 - 50 Gew.-%, bevorzugt 1 - 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 - 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Mundbehandlungs- und Prothesenbehandlungsmittel

In einer weiteren erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen um solche zur oralen Applikation, wobei der Zielort der Applikation der Mund selbst ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei eines der zuvor beschriebenen Hautbehandlungsmittel verwendet, wobei die Zusammensetzung so gewählt wird, dass es sich bei dem Präparat um eine Mundcreme, eine Salbe, eine Tinktur oder um eine Suspension handelt. Der Begriff "pharmazeutische Zubereitungen zur oralen Applikation" umfasst hierbei auch Prothesenreinigungsmittel, insbesondere Gebissreinigungstabletten.

Des weiteren sind im oralen Bereich Mundwässer, Zahncremes, Tabletten, insbesondere Lutschtabletten sowie Sprays bzw. Aerosole weitere bevorzugte Ausführungsformen.

Die Zusammensetzung zur Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflege enthält hierbei die erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffe vorzugsweise in Mengen bis zu 3 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Falls es sich bei der

Zusammensetzung um ein Konzentrat handelt, ist die bevorzugte Konzentration entsprechend höher.

Bei Teilprothesen bzw. Gebissen eignet sich sowohl die Darreichung als Gebissreinigungstabletten, als auch als Mundspülung bzw. Mundwasser oder als Zahnpasta.

Die erfindungsgemäßen Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflegemittel können beispielsweise als Mundwasser, Gel, flüssige Zahnputzlotion, steife Zahnpaste, Gebissreiniger oder Prothesenhaftcreme vorliegen. Hierzu ist es erforderlich, die erfindungsgemäß verwendeten Stoffe in einen geeigneten Träger einzubringen.

Als Träger können z.B. auch pulverförmige Zubereitungen oder wässrig-alkoholische Lösungen dienen, die als Mundwässer 0 bis 15 Gew.-% Ethanol, 1 bis 1,5 Gew.-% Aromaöle und 0,01 bis 0,5 Gew.-% Süßstoffe oder als Mundwasser-Konzentrate 15 bis 60 Gew.-% Ethanol, 0,05 bis 5 Gew.-% Aromaöle, 0,1 bis 3 Gew.-% Süßstoffe sowie ggf. weitere Hilfsstoffe enthalten können und vor Gebrauch mit Wasser verdünnt werden. Die Konzentration der Komponenten muss dabei so hoch gewählt werden, dass nach Verdünnung die genannten Konzentrationsuntergrenzen bei der Anwendung nicht unterschritten werden.

Als Träger können aber auch Gele sowie mehr oder weniger fließfähige Pasten dienen, die aus flexiblen Kunststoffbehältern oder Tuben ausgedrückt und mit Hilfe einer Zahnbürste auf die Zähne aufgetragen werden. Solche Produkte enthalten höhere Mengen an Feuchthaltemitteln und Bindemitteln oder Konsistenzreglern und Polierkomponenten. Darüber hinaus sind auch in diesen Zubereitungen Aromaöle, Süßstoffe und Wasser enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zahnpasten und Zahngele können als Inhaltsstoffe neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffen insbesondere Tenside, Putzkörper, Aromen, Süßungsmittel sowie weitere dem Fachmann bekannte Wirkstoffe enthalten. Als

Träger dienen vorzugsweise Wasser und Bindemittel. Ferner können etwa auch Feuchthaltemittel, Konservierungsstoffe, Konsistenzgeber und/oder Farbpigmente enthalten sein.

Bei den erfindungsgemäßen Mundwässern kann es sich um wässrige, insbesondere auch alkoholhaltige, aromatisierte Konzentrate oder auch um gebrauchsfertige Lösungen handeln. Die Mundwässer können neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffen insbesondere Tenside, Aromen, Farbstoffe, Fluoride, adstringierende Substanzen, antibakterielle Substanzen und/oder weitere Wirkstoffe enthalten.

Bei den zuvor genannten weiteren Wirkstoffen, die in den Mundbehandlungsmitteln enthalten sein können, kann es sich beispielsweise um eine Fluor-Verbindung, um einen Wirkstoff gegen Plaque-Bakterien, um einen Wirkstoff gegen Zahnsteinbildung, zur Remineralisierung, gegen sensible Zähne oder zum Schutz des Zahnfleisches handeln. Des weiteren kann es sich bei dem weiteren Wirkstoff um einen weiteren Wirkstoff zur Pilzbehandlung, insbesondere Candidosen-Behandlung, handeln.

Eine bevorzugt enthaltene Fluorverbindung ist eine karieshemmende Fluorverbindung, bevorzugt aus der Gruppe der Fluoride oder Monofluorophosphate in einer Menge von 0,1 – 0,5 Gew.-% Fluor. Geeignete Fluorverbindungen sind z.B. Natriummonofluorophosphat ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$), Kaliummonofluorophosphat, Natrium- oder Kaliumfluorid, Zinnfluorid oder ein organisches Aminfluorid.

Bei dem Wirkstoff gegen Plaque-Bakterien kann es sich etwa um Cetylpyridiniumchlorid, Chlorhexidin, Hexetidine, Domiphenchlorid, Triclosan und/oder Natriumbenzoat in Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-% handeln.

Als Antizahnstein-Wirkstoffe und als Demineralisierungs-Inhibitoren können kondensierte Phosphate in Form ihrer Alkalisalze, bevorzugt in Form ihrer

Natrium- oder Kaliumsalze, aber auch Zink-haltige Verbindungen enthalten sein. Die wäßrigen Lösungen dieser Phosphate reagieren aufgrund hydrolytischer Effekte alkalisch. Durch Säurezusatz wird der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflegemittel auf die bevorzugten Werte von 7,5 – 9 eingestellt. Es können auch Gemische verschiedener kondensierter Phosphate oder auch hydratisierte Salze der kondensierten Phosphate eingesetzt werden. Die spezifizierten Mengen von 2 – 12 Gew.-% beziehen sich jedoch auf die wasserfreien Salze. Bevorzugt sind als kondensierte Phosphate Pyrophosphate, Aza-cycloheptan-2,2-diphosphonat (AHP) sowie, vorzugsweise in einer Menge von 5-10 Gew.-%, ein Natrium- oder Kalium-tripolyphosphat.

Als Wirkstoffe zur Remineralisierung können neben den zuvor genannten Fluor-Verbindungen beispielsweise Calciumglycerinphosphat, oder Phosphat-Putzkörper, insbesondere Calciumhydrogenphosphat, enthalten sein. Als Wirkstoffe gegen sensible Zähne können beispielsweise Kaliumnitrat und Kaliumchlorid in Konzentrationen von 5-10 Gew.-% oder Strontiumchlorid oder Hydroxylapatit enthalten sein.

Als Wirkstoffe zum Schutz des Zahnfleisches eignen sich insbesondere Substanzen mit entzündungshemmendem Einfluss wie die Wirkstoffe der Kamille, insbesondere das α -Bisabolol und das Chamazulen. Des weiteren eignen sich hierfür beispielsweise Eugenol, Vitamin A und Pflanzenextrakte aus Aloe, Arnika, Calendula, Hamamelis, Myrrhe, Rosmarin und Salbei bzw. Gerbstoffe, die in diesen Extrakten enthalten sind. Ferner sind auch adstringierende Stoffe, wie z.B. Aluminiumlactat, als Wirkstoff zum Schutz des Zahnfleisches einsetzbar.

Als Putzkörper bzw. Polierkomponenten können vor allem wasserunlösliche anorganische Stoffe mit Korngrößen von vorzugsweise kleiner 15 μm , insbesondere in Konzentrationen von 10-50 Gew.-%, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Fällungs- und Gelkieselsäuren, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilicat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidtrihydrat, unlösliches Natriummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Calciumhydrogenphosphat, Calciumhydrogen-phosphat-Dihydrat, Calciumcarbonat, Dicalciumphosphat, Kreide, Hydroxylapatit,

Hydrotalcite, Talkum, Magnesiumaluminiumsilicat (Veegum®), Calciumsulfat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxid, Natriumhydrogencarbonat und Natriumaluminiumsilikate, z.B. Zeolith A. Alternativ können etwa auch organische Polymere, z.B. Polymethylacrylat, eingesetzt werden.

Neben den zuvor genannten Wirkstoffen können die erfindungsgemäßen Mund- und Prothesenbehandlungsmittel weitere Inhaltsstoffe wie beispielsweise die im folgenden aufgelisteten enthalten.

Als Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mundpflegemitteln insbesondere Alkyl- und/oder Alkenyl-(oligo)-glycoside einsetzbar. Ihre Herstellung und Verwendung als oberflächenaktive Stoffe ist beispielsweise aus US-A-3 839 318, US-A-3 707 535, US-A-3 547 828 DE-A- 19 43 689, DE-A-20 36 472 und DE-A-30 01 064 sowie EP-A-77 167 bekannt. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside ($x = 1$), bei denen ein Pentose- oder Hexoserest glycosidisch an einen primären Alkohol mit 4 bis 16 C-Atomen gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad x bis 10 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Bevorzugt eignet sich als Alkyl- und/oder Alkenyl-(oligo)-glycosid ein Alkyl- und/oder Alkenyl-(oligo)-glucosid der Formel $RO(C_6H_{10}O)_x-H$, in der R eine Alkyl- und/oder Alkenyl-gruppe mit 8 bis 14 C-Atomen ist und x einen Mittelwert von 1 bis 4 hat. Besonders bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3. Das Alkyl- und/oder Alkenyl-glycosid-Tensid kann sehr sparsam verwendet werden, wobei bereits Mengen von 0,005 bis 1 Gew.-% ausreichend sind.

Außer den genannten Alkylglucosid-Tensiden können auch andere nichtionische, ampholytische und kationische Tenside enthalten sein, als da beispielsweise sind: Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Monoglyceridethersulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Fettsäureglucamide,

Alkylamido-betaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen. Insbesondere zur Solubilisierung der meist wasserunlöslichen Aromaöle kann ein nichtionogener Lösungsvermittler aus der Gruppe der oberflächenaktiven Verbindungen erforderlich sein. Besonders geeignet für diesen Zweck sind z.B. oxethylierte Fettsäureglyceride, oxethylierte Fettsäuresorbitanpartialester oder Fettsäurepartialester von Glycerin- oder Sorbitan-Oxethylaten. Lösungsvermittler aus der Gruppe der oxethylierten Fettsäureglyceride umfassen vor allem Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an Mono- und Diglyceride von linearen Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen oder an Triglyceride von Hydroxyfettsäuren wie Oxystearinsäure oder Ricinolsäure. Weitere geeignete Lösungsvermittler sind oxethylierte Fettsäuresorbitanpartialester; das sind bevorzugt Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an Sorbitanmonoester und Sorbitandiester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Ebenfalls geeignete Lösungsvermittler sind Fettsäurepartialester von Glycerin- oder Sorbitan-Oxethylaten; das sind bevorzugt Mono- und Diester von C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und Anlagerungsprodukten von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin oder an 1 Mol Sorbit.

Als Bindemittel und Konsistenzregler dienen z.B. natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere wie aus Braunalgen gewonnenen Alginat, aus Rotalgen erhältliche Carrageenane, Guar bzw. Guaran (Guar Gum) aus Guarmehl, Traganth, Carubin aus Johannisbrotkernmehl, Stärke und deren nichtionogene Derivate wie z.B. Hydroxypropylguar, Hydroxyethylstärke, Celluloseether wie z.B. Hydroxyethylcellulose oder Methylhydroxypropylcellulose. Auch Agar-Agar, Xanthan bzw. Xanthan-Gum, Pektine, wasserlösliche Carboxyvinylpolymere (z.B. Carbopol[®]-Typen), Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, höhermolekulare Polyethylenglykole (Molekulargewicht 10³ bis 10⁶ D). Weitere Stoffe, die sich zur Viskositätskontrolle eignen, sind Schichtsilikare wie z.B. Montmorillonit-Tone, kolloidale Verdickungskieselsäuren, z.B. Aerogel-Kieselsäure oder pyrogene Kieselsäuren.

Als Feuchthaltemittel können z.B. Glycerin, Sorbit, Xylit, Propylenglykole, Polyethylenlenglycole oder Gemische dieser Polyole, insbesondere solche

Polyethylenlenglycole mit Molekulargewichten von 200 bis 800 (von 400 – 2000) verwendet werden enthalten sein. Bevorzugt ist als Feuchthaltemittel Sorbit in einer Menge von 25 – 40 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zahn- und/oder Mundpflegeprodukte können durch Zugabe von Aromaölen und Süßungsmitteln in ihren organoleptischen Eigenschaften verbessert werden. Als Aromaöle kommen alle für Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflegemittel gebräuchlichen natürlichen und synthetischen Aromen in Frage. Natürliche Aromen können sowohl in Form der aus den Drogen isolierten etherischen Öle als auch in Form der aus diesen isolierten Einzelkomponenten verwendet werden. Bevorzugt sollte wenigstens ein Aromaöl aus der Gruppe Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Nelkenöl, Zitronenöl, Wintergrünöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Thymianöl, Majoranöl, Basilikumöl, Citrusöl, Gaultheriaöl oder eine oder mehrere daraus isolierte synthetisch erzeugten Komponenten dieser Öle enthalten sein. Die wichtigsten Komponenten der genannten Öle sind z.B. Menthol, Carvon, Anethol, Cineol, Eugenol, Citronellol, Linalool, Salven, Thymol, Terpinen, Terpinol, Methylchavicol und Methylsalicylat. Eine Abrundung des Aromas kann durch Gewürz- und Blütenöle wie z.B. Rosenöl, Geraniumöl, Zimtöl oder Salbeiöl oder durch deren Bestandteile wie Zimtaldehyd oder Geraniol oder durch Fruchtnoten erfolgen. Weitere geeignete Aromen sind z.B. Menthylacetat, Vanillin, Jonone, Linalylacetat, Rhodinol und Piperiton. Aromaöle sind vorzugsweise in einer Menge von bis zu 1 Gew.-% in Zahncremes, in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-% in Mundwässern sowie in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% in Mundwasserkonzentraten enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflegemittel enthalten bevorzugt als Lösungsvermittler für gegebenenfalls enthaltene Aromaöle Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an gehärtetes oder ungehärtetes Rizinusöl (d.h. an Oxystearinsäure- oder Ricinolsäure-triglycerid), an Glycerin-mono- und/oder -distearat oder an Sorbitanmono- und/oder -distearat.

Weiterhin können als Süßungsmittel natürliche Zucker wie Sucrose, Maltose, Lactose und Fructose oder synthetische Süßstoffe wie z.B. das Natriumsalz des Saccharins, Natriumcyclamat, Acesulfam, Aspartame oder Glyzyrrhizin enthalten sein.

Als Färbemittel sind für Mundwässer wasserlösliche Farbstoffe wie Patentblau V, Chinolingelb oder Kochenillerot A geeignet, für Zahncremes sind auch Farbpigmente wie z.B. Titanoxid geeignet.

Weitere übliche Zusätze für die Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflege mittel sind z.B.

- pH-Stellmittel und Puffersubstanzen wie z.B. Natriumbicarbonat, Natriumcitrat, Natriumbenzoat, Zitronensäure, Phosphorsäure oder saure Salze, z.B. NaH_2PO_4
- wundheilende und entzündungshemmende Stoffe wie z.B. Allantoin, Harnstoff, Panthenol, Azulen bzw. Kamillenextrakt
- weitere gegen Zahnstein wirksame Stoffe wie z.B. Organophosphonate, z.B. Hydroxyethandiphosphonate oder Azacycloheptandiphosphonat
- Konservierungsstoffe wie z.B. Sorbinsäure-Salze, Natriumbenzoat, Chlorhexidindigluconat, p-Hydroxybenzoesäure oder deren Ester.
- Plaque-Inhibitoren wie z.B. Hexachlorophen, Chlorhexidin, Hexetidin, Triclosan, Bromchlorophen, Phenylsalicylsäureester.

In einer besonderen Ausführungsform ist die Zusammensetzung eine Mundspülung, ein Mundwasser, ein Prothesenreiniger oder ein Prothesenhaftmittel.

Für Prothesenreiniger, insbesondere Prothesenreinigungstabletten und -pulver, eignen sich neben den schon genannten Inhaltsstoffen für die Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflege als zusätzliche Wirkstoffe Per-Verbindungen wie beispielsweise Peroxoborat, Peroxomonosulfat oder Percarbonat. Sie haben den Vorteil, dass sie neben der Bleichwirkung gleichzeitig auch desodorierend und/oder desinfizierend wirken. Der Einsatz solcher Per-Verbindungen in

Prothesenreinigern beträgt zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%.

Als weitere Inhaltsstoffe sind auch Enzyme, wie z.B. Proteasen und Carbohydase, zum Abbau von Proteinen und Kohlenhydraten geeignet. Der pH-Wert kann zwischen pH 4 und pH 12, insbesondere zwischen pH 5 und pH 11 liegen.

Für die Prothesenreinigungstabletten sind zusätzlich noch weitere Hilfsstoffe notwendig, wie beispielsweise Mittel, die einen sprudelnden Effekt hervorrufen, wie z.B. CO₂ freisetzende Stoffe wie Natriumhydrogencarbonat, Füllstoffe, z.B. Natriumsulfat oder Dextrose, Gleitmittel, z.B. Magnesiumstearat, Fließregulierungsmittel, wie beispielsweise kolloidales Siliziumdioxid und Granulierungsmittel, wie die bereits erwähnten hochmolekularen Polyethylenglykole oder Polyvinylpyrrolidon.

Prothesenhaftmittel können als Pulver, Cremes, Folien oder Flüssigkeiten angeboten werden und unterstützen die Haftung der Prothesen.

Als Wirkstoffe sind natürliche und synthetische Quellstoffe geeignet. Als natürliche Quellstoffe sind neben Alginaten auch Pflanzengummi, wie z.B. Gummi arabicum, Tragant und Karaya-Gummi sowie natürlicher Kautschuk beispielhaft zu nennen. Insbesondere haben sich Alginat und synthetische Quellstoffe, wie z.B. Natriumcarboxymethylcellulose, hochmolekulare Ethylenoxid-Copolymere, Salze der Poly(vinyl-ether-co-maleinsäure) und Polyacrylamide bewährt.

Als Hilfsstoffe für pastöse und flüssige Produkte eignen sich besonders hydrophobe Grundlagen, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Weißes Vaseline (DAB) oder Paraffinöl.

Wasch- und Reinigungsmittel

Nach einer weiteren besonderen Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Stoffe zu Wasch- und/oder Reinigungsmitteln hinzugegeben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln zur Adhäsionshemmung von Mikroorganismen. Die Wasch- und Reinigungsmittel können hierbei ohne Belastung der Abwässer relativ geringe Mengen an erfindungsgemäßen Substanzen enthalten. Da sie in konzentrierter Form eingesetzt und auf die entsprechend wirksamen Konzentrationen in der Waschlauge verdünnt werden, müssen die Wirkstoffe in entsprechend höherer Konzentration eingesetzt werden. Üblich sind Verdünnungen der Wasch- und Reinigungsmittel mit Wasser zwischen 1:40 und 1:200. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffe daher in Mengen bis zu 10 Gew.-% in den Wasch- und/oder Reinigungsmitteln enthalten. Besonders bevorzugt sind Konzentrationen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt wird eine Konzentration gewählt, so dass sich beim Verdünnen zur Waschlauge bzw. gegebenenfalls, sofern ein anderes Reinigungsmittelkonzentrat eingesetzt wird, beim Verdünnen zum fertigen Reinigungsmittel eine finale Konzentration in der Waschlauge bzw. in der Reinigerlösung von zwischen 0,02 und 0,5 Gew.-%, insbesondere von zwischen 0,05 und 0,2 Gew.-% einstellt.

Die erfindungsgemäßen Stoffe können auch zu Reinigungsmitteln, die zum Säubern harter Oberflächen, wie zum Beispiel Böden, Kacheln, Fliesen, Kunststoffen sowie andere harte Oberflächen im Haushalt oder in der Arztpraxis, verwendet werden, zugegeben werden, um die Adhäsion von Mikroorganismen zu verhindern.

Unter Wasch- und Reinigungsmitteln werden im erfindungsgemäßen Zusammenhang im weitesten Sinn tensidhaltige Zubereitungen in fester Form (Partikel, Pulver usw.), halbfester Form (Pasten usw.), flüssiger Form (Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Gele usw.) und gasähnlicher Form (Aerosole usw.) verstanden, die im Hinblick auf eine vorteilhafte Wirkung bei der Anwendung ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, üblicherweise neben weiteren Komponenten, die für den jeweiligen Anwendungszweck üblich sind. Beispiele für

solche tensidhaltige Zubereitungen sind tensidhaltige Waschmittelzubereitungen, tensidhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, oder tensidhaltige Aviviermittelzubereitungen, die jeweils fest oder flüssig sein können, jedoch auch in einer Form vorliegen können, die feste und flüssige Komponenten oder Teilmengen der Komponenten nebeneinander umfasst.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können üblicherweise enthaltene Inhaltsstoffe enthalten, wie anionische, nichtionische, kationische und amphotere Tenside, anorganische und organische Buildersubstanzen, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuildereigenschaften), Schauminhibitoren, Farbstoffe und ggf. zusätzliche Duftstoffe (Parfums), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme und Vergrauungsinhibitoren, ohne dass die Inhaltsstoffe auf diese Substanzgruppen beschränkt sind. Häufig sind wichtige Inhaltsstoffe dieser Zubereitungen auch Waschlösungsmittel, für die beispielhaft und nicht beschränkend optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern entgegenwirken, verstanden werden. Die einzelnen Substanzgruppen werden im weiteren näher erläutert.

Für den Fall, dass die Zubereitungen zumindest zum Teil als Formkörper vorliegen, können auch Binde- und Desintegrationshilfsmittel enthalten sein.

Als Tenside können beispielsweise anionische, nichtionische, zwitterionische oder kationische Tenside oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch

Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäure-glycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. In Wasch- und Reinigungsmitteln sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit

1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Wasch- und Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete anionische Tenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Bevorzugt sind die Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere die Natriumsalze. Die Tenside können ebenfalls in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind solche Mittel bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Tensid(e), enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise

für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen tensidhaltigen Zubereitungen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der für Wasch-, Spül- oder Reinigungszwecke vorgesehenen Zubereitungen an APG von über 0,2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte tensidhaltige Zubereitungen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (XIII),



in der $R^4\text{CO}$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z^1]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XIV),



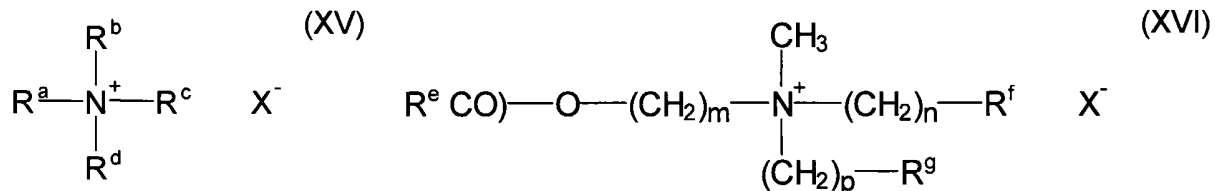
in der R^6 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^7 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^8 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und $[Z^2]$ für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z²] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise, wie in der WO-A-95/07331 beschrieben, durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, neben anionischen und nichtionischen Tensiden auch kationische Tenside einzusetzen.

Als textilweichmachende Substanzen sind insbesondere kationische Tenside zu nennen. Beispiele kationische Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Emulgatoren.

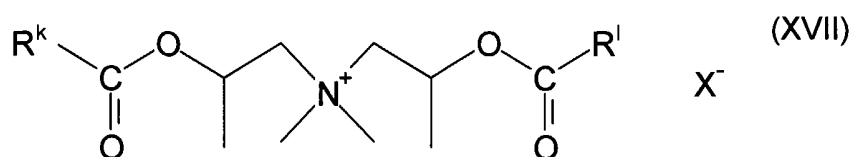
Geeignete Beispiele sind quartäre Ammoniumverbindungen der Formeln (XV) und (XVI)



wobei in (XV) R^a und R^b für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R^c für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R^d entweder gleich R^a, R^b oder R^c ist oder für einen aromatischen Rest steht. X⁻ steht entweder für ein Halogenid-, Metho-sulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (XV) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

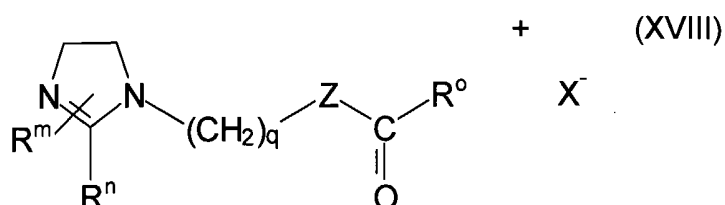
Verbindungen der Formel (XVI) sind sogenannte Esterquats. Esterquats zeichnen sich durch eine hervorragende biologische Abbaubarkeit aus. Hierbei steht R^e für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen; R^f steht für H, OH oder O(CO)R^h, R^g steht unabhängig von R^f

für H, OH oder O(CO)Rⁱ, wobei R^h und Rⁱ unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. m, n und p können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X⁻ kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, die für R^f die Gruppe O(CO)R^h und für R^c und R^h Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^g zudem für OH steht. Beispiele für Verbindungen der Formel (XII) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyl-oxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Werden quarternierte Verbindungen der Formel (XVI) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 5 und 80, vorzugsweise zwischen 10 und 60 und insbesondere zwischen 15 und 45 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von größer als 30 : 70, vorzugsweise größer als 50 : 50 und insbesondere größer als 70 : 30 haben. Handelsübliche Beispiele sind die von Stepan unter der Marke Stepantex[®] vertriebenen Methylhydroxyalkyl-dialkoyloxyalkylammoniummethosulfate oder die unter Dehyquat[®] bekannten Produkte von Cognis bzw. die unter Rewoquat[®] bekannten Produkte von Goldschmidt-Witco. Weitere bevorzugte Verbindungen sind die Diesterquats der Formel (XVII), die unter dem Namen Rewoquat[®] W 222 LM bzw. CR 3099 erhältlich sind und neben der Weichheit auch für Stabilität und Farbschutz sorgen.



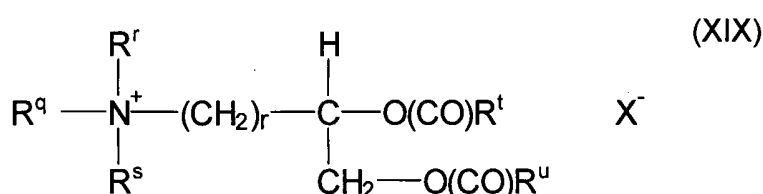
R^k und R^l stehen dabei unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen.

Neben den oben beschriebenen quartären Verbindungen können auch andere bekannte Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise quartäre Imidazoliniumverbindungen der Formel (XVIII),



wobei R^m für H oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^n und R^o unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^n alternativ auch für $\text{O}(\text{CO})\text{R}^p$ stehen kann, wobei R^p einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und X^- ein Anion ist. q kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 4 annehmen.

Weitere geeignete quartäre Verbindungen sind durch Formel (XIX) beschrieben,



wobei R^q , R^r und R^s unabhängig voneinander für eine C_{1-4} -Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht, R^t und R^u jeweils unabhängig ausgewählt eine C_{8-28} -Alkylgruppe darstellt und r eine Zahl zwischen 0 und 5 ist.

Neben den Verbindungen der Formeln XV bis XIX können auch kurzkettige, wasserlösliche, quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden, wie Trihydroxyethylmethylammonium-methosulfat oder die Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distear-

ryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid.

Auch protonierte Alkylaminverbindungen, die weichmachende Wirkung aufweisen, sowie die nicht quaternierten, protonierten Vorstufen der kationischen Emulgatoren sind geeignet.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Verbindungen stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

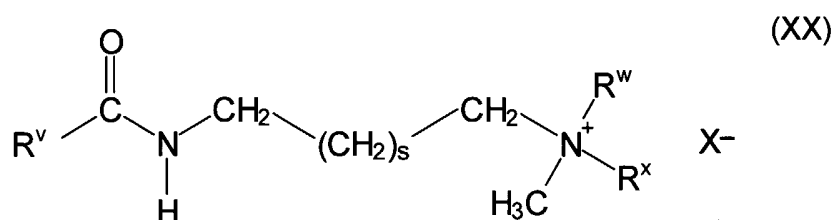
Zu den geeigneten kationischen Polymeren zählen die Polyquaternium-Polymere, wie sie im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary (The Cosmetic, Toiletry und Fragrance, Inc., 1997), insbesondere die auch als Merquats bezeichneten Polyquaternium-6-, Polyquaternium-7-, Polyquaternium-10-Polymere (Ucare Polymer IR 400; Amerchol), Polyquaternium-4-Copolymere, wie Pfropfcopolymere mit einem Cellulosegerüst und quartären Ammoniumgruppen, die über Allyldimethylammoniumchlorid gebunden sind, kationische Cellulosederivate, wie kationisches Guar, wie Guar-hydroxypropyltriammoniumchlorid, und ähnliche quaternierte Guar-Derivate (z. B. Cosmedia Guar, Hersteller: Cognis GmbH), kationische quartäre Zuckerderivate (kationische Alkylpolyglucoside), z. B. das Handelsprodukt Glucquat®100, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride", Copolymere von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymere von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosilicon-polymere und Copolymere,

Ebenfalls einsetzbar sind polyquaternierte Polymere (z. B. Luviquat Care von BASF) und auch kationische Biopolymere auf Chitinbasis und deren Derivate, beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Chitosan® (Hersteller: Cognis) erhältliche Polymer.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthal-

tend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Goldschmidt-Rewo; diquartäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80), sowie Siliconquat Rewoquat[®] SQ 1 (Tegopren[®] 6922, Hersteller: Goldschmidt-Rewo).

Ebenfalls einsetzbar sind Verbindungen der Formel (XX),



die Alkylamidoamine in ihrer nicht quaternierten oder, wie dargestellt, ihrer quaternierten Form, sein können. R^v kann ein aliphatischer Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen sein. s kann Werte zwischen 0 und 5 annehmen. R^w und R^x stehen unabhängig voneinander jeweils für H, C₁₋₄-Alkyl oder Hydroxyalkyl. Bevorzugte Verbindungen sind Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid[®]S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin oder das unter der Bezeichnung Stepantex[®] X 9124 erhältliche 3-Talgamidopropyl-trimethylammonium-methosulfat, die sich neben einer guten konditionierenden Wirkung auch durch farbübertragungsinhibierende Wirkung sowie speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen.

Werden kationische Tenside eingesetzt, so sind sie in den Zubereitungen bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

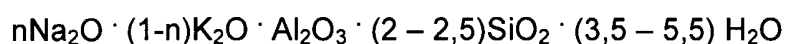
Der Gesamttensidgehalt kann in den erfindungsgemäßen Mitteln zwischen 5 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 35 Gew.-% liegen.

Neben den Tensiden sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen tensidhaltigen Zubereitungen können üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzte Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Die Produkte weisen mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm auf, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundingierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Ein gegebenenfalls eingesetzter feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith des P-Typs wird Zeolith MAP (z. B. Handelsprodukt: Doucil A24 der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallinat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist in Waschmitteln auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die

Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von tensidhaltigen Zubereitungen gemäß der Erfindung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70.000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molmasse von 2.000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate bevorzugt sein, die Molmassen von 2.000 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt von 3.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit

Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt an (co-)polymeren Polycarboxylaten in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die zum Teil neben Co-Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, die durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd,

Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose ist, welche ein DE von 100 besitzt. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2.000 bis 30.000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, die in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, wobei ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt besonders vorteilhaft sein kann.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat sind weitere geeignete Co-BUILDER. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form der Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Co-Builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Co-Builder-Eigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Co-Builder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch ($\text{pH} = 9$) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutralreagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die erfindungsgemäßen tensidhaltigen Zubereitungen auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen zu bilden, als Co-Builder eingesetzt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Werden

Reinigungs- oder Bleichmittel-Zubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat; (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycaprinsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidoper-succinate; und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die tensidhaltigen Zubereitungen eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die tensidhaltigen Zubereitungen eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen tensidhaltigen Zubereitungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-%, betragen.

Eine bevorzugte Gruppe geeigneter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino-)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanol-amino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen)

der erfindungsgemäßen tensidhaltigen Zubereitungen enthalten sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl-)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl-)diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl-)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind UV-Schutz-Substanzen. UV-Absorber können auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit des sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast[®] H), in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate wie sie beispielsweise in der EP 0728749 A beschrieben werden und kommerziell als Tinosorb[®] FD oder Tinosorb[®] FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher, wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthy-lester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-

methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianiolino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen.

Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Die UV-Absorber werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produktanmutung in den erfindungsgemäßen Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Textilbehandlungsmitteln üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der waschaktiven Zubereitungen und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben. Die Farbstoffe sind erfindungsgemäß in den Wasch- und/oder Reinigungsmitteln gemäß der Erfindung in Mengen von unter 0,01 Gew.-% zugegen.

Eine weitere Klasse von Additiven, die erfindungsgemäß den Wasch- und/oder Reinigungsmitteln zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen bzw. Spülen Cobuilder-Eigenschaften zeigen, also zum Beispiel Polyacrylsäuren, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymere. Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und andere Vergrauungsinhibitoren, wie Copolymere von Polyvinylpyrrolidon, Cellulose-Ether und dergleichen. Weiterhin kommen als Polymere bevorzugt auch sogenannte Soil Repellents in Frage, wie sie nachfolgend im einzelnen beschrieben werden.

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Wasch- und Reinigungsmittel auch sog. Soil Repellents enthalten, also Polymere, die auf Fasern aufziehen, die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen und damit einer Wiederanschmutzung gezielt entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxy-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Insbesondere wenn es sich um flüssige oder gelförmige Zubereitungen handelt, können diese auch Lösungsmittel enthalten. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren beliebigen Gemische. Die Lösungsmittel können in flüssigen Zubereitungen in einer Menge von 2 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zubereitung, enthalten sein.

Die genannten Additive werden den Wasch- und/oder Reinigungsmitteln in Mengen bis höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, zugesetzt.

Diese Aufzählung von Wasch- und Reinigungsmittelinhaltstoffen, die in den erfindungsgemäßen Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel vorkommen können, ist keineswegs abschließend, sondern gibt lediglich die wesentlichen typischen Inhaltsstoffe derartiger Mittel wieder. Insbesondere können, soweit es sich um flüssige oder gelförmige Zubereitungen handelt, in den Mitteln auch organische

Lösungsmittel enthalten sein. Vorzugsweise handelt es sich um ein- oder mehrwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugte Alkohole in solchen Mitteln sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie Gemische aus diesen Alkoholen. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten derartige Mittel 2 bis 12 Gew.-% solcher Alkohole.

Nach einer besonderen Ausführungsform sind insbesondere flüssige oder feste Waschmittel bevorzugt. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittel, die für die Feinwäsche bzw. schonende Behandlung von empfindlichen Textilien geeignet sind.

Insbesondere sind auch Textilpflegemittel, insbesondere Textilaufbereitungsmittel, bevorzugt Textilkonditionierungsmittel, Weichspüler oder Trocknertücher geeignet, die Stoffe enthalten, die den Dimorphismus von Pilzen beeinflussen.

Je nach gewünschtem Verwendungszweck können weitere Inhaltsstoffe eingesetzt werden. Weichspülerzusammensetzungen für die Spülbadavivage sind im Stand der Technik breit beschrieben. Üblicherweise enthalten diese Zusammensetzungen als Aktivsubstanz eine kationische quartäre Ammoniumverbindung, die in Wasser dispergiert wird. Je nach Gehalt der fertigen Weichmacherzusammensetzung an Aktivsubstanz spricht man von verdünnten, anwendungsfertigen Produkten (Aktivsubstanzgehalte unter 7 Gew.-%) oder sogenannten Konzentraten (Aktivsubstanzgehalt über 7 Gew.-%). Wegen des geringeren Volumens und den damit gleichzeitig verringerten Verpackungs- und Transportkosten besitzen die Textilweichmacherkonzentrate Vorteile aus ökologischer Sicht und haben sich im Markt mehr und mehr durchgesetzt. Aufgrund der Einarbeitung von kationischen Verbindungen, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, liegen übliche Weichspülerzusammensetzungen in Form von Dispersionen vor, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und sind nicht durchscheinend. Aus Gründen der Produktästhetik kann es aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher durchscheinende, klare Weichspüler zur Verfügung zu stellen, die sich optisch von den bekannten Produkten abheben.

Als textilweichmachende Aktivsubstanz enthalten erfindungsgemäße Weichspüler vorzugsweise kationische Tenside, die bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden. Besonders bevorzugt enthalten diese erfindungsgemäße Mittel sogenannte Esterquats. Während es eine Vielzahl möglicher Verbindungen aus dieser Substanzklasse gibt, werden erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug Esterquats eingesetzt, die sich durch Umsetzung von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, gegebenenfalls nachfolgende Alkoxylierung des Reaktionsproduktes und Quaternierung in an sich bekannter Weise herstellen lassen, wie es in der DE 195 39 846 beschrieben ist.

Die auf diese Weise hergestellten Esterquats eignen sich in hervorragender Weise zur Herstellung erfindungsgemäßer Portionen, die als Weichspüler eingesetzt werden können. Da je nach Wahl des Trialkanolamins, der Fettsäuren und der Dicarbonsäuren sowie des Quaternierungsmittels eine Vielzahl geeigneter Produkte hergestellt und in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden kann, ist eine Beschreibung der erfindungsgemäß vorzugsweise einzusetzenden Esterquats über ihren Herstellungsweg präziser als die Angabe einer allgemeinen Formel.

Die genannten Komponenten, die miteinander zu den vorzugsweise einzusetzenden Esterquats reagieren, können in variierenden Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Weichspüler bevorzugt, in denen ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten ist. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Triethanolamin, so daß weitere bevorzugte Weichspüler der vorliegenden Erfindung ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise

quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten.

Als Fettsäuren können im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Säuren verwendet werden. Dabei kann im Reaktionsgemisch als Fettsäure durchaus auch eine bei Raumtemperatur nicht-feste, d.h. pastöse bis flüssige, Fettsäure eingesetzt werden.

Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

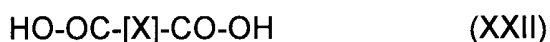
So lassen sich in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Esterquats für die erfindungsgemäßen klaren wäßrigen Weichspüler beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläostearinsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Fettsäuren der Formel XIII im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats bevorzugt, so daß bevorzugte Weichspüler ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren der Formel XXI,



in der R¹-CO- für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

Als Dicarbonsäuren, die sich zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzenden Esterquats eignen, kommen vor allem gesättigte oder ein- bzw. mehrfach ungesättigte α,ω -Dicarbonsäuren in Betracht. Beispielhaft seien hier die gesättigten Spezies Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- und Dodecansäure, Brassylsäure, Tetra- und Pentadecansäure, Thapisäure sowie Hepta-, Octa- und Nonadecansäure, Eicosan- und Heneicosansäure sowie Phellogensäure genannt. Vorzugsweise im Reaktionsgemisch eingesetzt werden dabei Dicarbonsäuren, die der allgemeinen Formel XIII folgen, so daß erfindungsgemäße Mittel bevorzugt sind, die ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren der Formel XXII,



in der X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

Unter der Vielzahl der herstellbaren und erfindungsgemäß einsetzbaren Esterquats haben sich wiederum solche besonders bewährt, in denen das Alkanolamin Treithanolamin und die Dicarbonsäure Adipinsäure ist. Somit sind im

Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel besonders bevorzugt, die ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Adipinsäure im molaren Verhältnis 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1, das anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten

Die erfindungsgemäßen Mittel können – und abhängig davon, ob sie als Textilwaschmittel, Waschhilfsmittel oder Weichspüler formuliert werden - auch mit weiteren Zusatznutzen ausgestattet werden. Hier sind beispielsweise farbübertragungsinhibierende Zusammensetzungen, Mittel mit "Anti-Grau-Formel", Mittel mit Bügelerleichterung, Mittel mit besonderer Duftfreisetzung, Mittel mit verbesserter Schmutzablösung bzw. Verhinderung von Wiederanschmutzung, antibakterielle Mittel, UV-Schutzmittel, farbauffrischende Mittel usw. formulierbar. Einige Beispiele werden nachstehend erläutert:

Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken. Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkyloletern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und

schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Weitere Gegenstände

Mit Hinblick vor allem auf die Verminderung der Adhäsion von Schimmelpilzen sind weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung ebenfalls Verpackungen, insbesondere solche für Lebensmittel, sowie Filtermedien, Baustoffe, Bauhilfsstoffe, Textilien, Pelze, Papier, Felle oder Leder, die erfindungsgemäße anti-adhäsive Stoffe zur Verminderung der Anhaftung von Pilzen an Oberflächen enthalten und/oder die mit erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffen ausgerüstet wurden.

Die Ausrüstung der Verpackungen, Oberflächen, Textilien, Pelze, Felle oder Leder erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise, beispielsweise durch Eintauchen oder Besprühen des Papiers oder der Textilien, Pelze, Felle oder Leder in eine geeignet konzentrierte Lösung von erfindungsgemäßen anti-adhäsiven Stoffen. So können beispielsweise auch Kunstwerke auf Papier, Pergament, Holz und/oder Leinwand vor dem Befall durch Pilze, insbesondere Schimmelbefall, geschützt bzw. von diesem befreit werden. Die Ausrüstung der Filtermedien, Baustoffe oder Bauhilfsstoffe erfolgt beispielsweise durch mechanisches Einarbeiten oder Aufbringen einer geeignet konzentrierten Lösung eines erfindungsgemäßen Mittels in bzw. auf die Filtermedien, Baustoffe oder Bauhilfsstoffe.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß ausgerüsteten Baustoffe oder Bauhilfsstoffe ausgewählt unter Klebe-, Dichtungs-, Spachtel- und Anstrichmassen, Kunststoffen, Lacken, Farben, Putz, Mörtel, Estrich, Beton, Isoliermaterialien sowie Grundierungen. Besonders bevorzugte Baustoffe oder Bauhilfsstoffe sind Fugendichtungsmassen (bspw. silikonhaltige Fugendichtungsmassen), Tapetenkleister, Putz, Teppichfixierer, Silikonkleber, Fliesenkleber.

Dichtungsmassen und insbesondere Fugendichtungsmassen enthalten typischerweise organische Polymere sowie in vielen Fällen mineralische oder organische Füllstoffe und sonstige Additive.

Geeignete Polymere sind beispielsweise thermoplastische Elastomere, wie in der DE-A-3602526 der Anmelderin beschrieben, vorzugsweise Polyurethane und Acrylate. Geeignete Polymere sind auch in den Offenlegungsschriften DE-A-3726547, DE-A-4029504 und DE-A-4009095 der Anmelderin sowie in DE-A-19704553 und DE-A-4233077 genannt, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen (Dichtstoffe bzw. Dichtstoffmischungen) enthalten bevorzugt 0,01 – 2,0 Gew.-% erfindungsgemäße anti-adhäsive Stoffe. Besonders bevorzugt sind Bereiche zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%.

Erfindungsgemäß kann die Ausrüstung der erfindungsgemäßen Dichtstoffe sowohl im ungehärteten oder bei unter 60 °C gehärteten Zustand erfolgen. Dichtstoffe sind im erfindungsgemäßen Zusammenhang Materialien gemäß DIN EN 26927, insbesondere solche, die plastisch oder elastisch als Dichtstoffe aushärten. Die erfindungsgemäßen Dichtstoffe können alle für die entsprechenden Dichtungsmassen typischen Zusatzstoffe, wie z.B. typische Verdickungsmittel, verstärkende Füllstoffe, Vernetzer, Vernetzungskatalysatoren, Pigmente, Haftmittel oder sonstige Volumenextender enthalten. Dichtstoffe enthaltend erfindungsgemäße anti-adhäsive Stoffe können durch Eindispersieren in dem Fachmann bekannter Weise z.B. durch die Verwendung von Dispersiereinrichtungen, Kneten, Planetenmischer usw., unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff sowohl in die fertige als auch in Teile dieser Dichtungsmassen bzw. zusammen mit einer oder mehreren Komponenten der Dichtungsmassen eingearbeitet werden.

Selbst die Behandlung von bereits ausgehärteten, vernetzten Dichtungsmassenoberflächen kann durch Aufbringen von Lösungen bzw. Suspensionen der erfindungsgemäß verwendeten Substanz durchgeführt werden, indem der Wirkstoff durch Quellung bzw. Diffusion in die Dichtungsmasse transportiert wird.

Erfindungsgemäß einsetzbare Dichtstoffe können sowohl auf Silikon-, Urethan- als auch Acrylbasis hergestellt werden. Dichtstoffe auf Urethanbasis sind bspw. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (8. Auflage 2003, Kapitel 4) sowie US 4,417,042 offenbart.

Silikondichtstoffe sind dem Fachmann bekannt, bspw. aus der EP 0 118 030 A, EP 0 316 591 A, EP 0 327 847 A, EP 0 553 143 A, DE 195 49 425 A und US 4,417,042.

Beispiele für Acryldichtstoffe sind u.a. in der WO 01/09249 oder der US 5,077,360 offenbart.

Insbesondere sind bei Raumtemperatur vernetzende Systeme, wie bspw. in der EP 0 327 847 oder US 5,077,360 beschrieben, bevorzugt. Dabei kann es sich um ein- oder mehrkomponentige Systeme handeln, wobei in den mehrkomponentigen Systemen Katalysator und Vernetzer getrennt vorliegen können (beispielsweise offenbart in den Patentschriften US 4,891,400 und US 5,502,144), oder andere sogenannte Silikon RVT 2K-Systeme, insbesondere platinfreie Systeme.

Besonders bevorzugt sind sogenannte Einkomponentensysteme, die alle Inhaltsstoffe zum Aufbau einer Dichtungsmasse enthalten, unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und/oder Luftsauerstoff gelagert werden und am Einsatzort unter Reaktion mit dem Luftsauerstoff aushärten. Besonders bevorzugt sind die sogenannten Silikon-Neutralsysteme, in denen die Umsetzung von Vernetzern mit dem Wasser der Umgebungsluft nicht zu korrosiven, sauren, basischen oder geruchsintensiven Spaltprodukten führt. Beispiele für solche Systeme sind in der DE 195 49 425, der US 4,417,042 oder der EP 0 327 847 offenbart.

Die Dichtungsmassen und insbesondere Fugendichtungsmassen können wäßrige oder organische Lösungsmittel enthalten. Als organische Lösungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Toluol oder auch Xylol oder Petrolether in Frage. Weitere geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Methylbutylketon oder Chlorkohlenwasserstoffe.

Weiterhin können die Dichtungsmassen noch weitere kautschukartige Polymere enthalten. Hier kommen relativ niedermolekulare, handelsübliche Typen von Polyisobutylen, Polyisopren oder auch Polybutadienstyrol in Frage. Auch die Mitverwendung von abgebautem Naturkautschuk oder von Neoprenkautschuk ist möglich. Hier können auch bei Raumtemperatur noch fließfähige Typen eingesetzt werden, welche häufig als "Flüssigkautschuk" bezeichnet werden.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen können verwendet werden, um die verschiedensten Materialien miteinander zu verbinden bzw. abzudichten. Hier ist in erster Linie an die Verwendung auf Beton, auf Glas, auf Putz und/oder Email sowie Keramik und Porzellan gedacht. Aber auch das Verbinden bzw. Abdichten von Formteilen bzw. Profilen aus Aluminium, Stahl, Zink oder auch aus Kunststoffen wie PVC oder Polyurethanen oder Acrylharzen ist möglich. Schließlich sei das Abdichten von Holz oder Holzmaterialien mit den verschiedensten anderen Werkstoffen erwähnt.

Die Standfestigkeit von Fugendichtungsmassen wird in der Regel durch Zusatz von feinteiligen Feststoffen — auch Füllstoffe genannt — erzielt. Diese lassen sich in solche organischer und solche anorganischer Art unterscheiden. Als anorganische Füllstoffe können beispielsweise Kieselsäure/Siliciumdioxid (gecoatet oder ungecoatet), Kreide — gecoatet oder ungecoatet — und/oder Zeolithe bevorzugt sein. Letztere können zudem auch als Trockenmittel fungieren. Als organischer Füllstoff kommt z. B. PVC- Pulver in Betracht. Die Füllstoffe tragen im allgemeinen wesentlich dazu bei, dass die Dichtungsmasse nach der Anwendung einen notwendigen inneren Halt besitzt, so dass ein Auslaufen oder Ausbuchten der Dichtungsmasse aus senkrechten Fugen verhindert wird. Die genannten Zusatz- bzw. Füllstoffe lassen sich in Pigmente und thixotropierende Füllstoffe, auch verkürzt als Thixotropiermittel bezeichnet, einteilen.

Als Thixotropierungsmittel eignen sich die bekannten Thixotropierungsmittel wie etwa Bentone, Kaoline oder auch organische Verbindungen wie hydriertes Rhizinusöl bzw. Derivate desselben mit mehrfunktionellen Aminen oder die Umsetzungsprodukte von Stearinsäure oder Rizinolsäure mit Ethylendiamin. Als

besonders günstig hat sich die Mitverwendung von Kieselsäure, insbesondere von Kieselsäure aus der Pyrolyse erwiesen. Außerdem kommen als Thixotropiermittel im wesentlichen quellfähige Polymerpulver in Betracht. Beispiele sind hierfür Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polyacrylsäureester, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate sowie die entsprechenden Copolymerisate. Besonders gute Ergebnisse lassen sich mit feinteiligem Polyvinylchloridpulver erhalten. Neben den Thixotropierungsmitteln können auch noch zusätzlich Haftvermittler eingesetzt werden wie etwa Mercaptoalkylsilan. Hier hat es sich als zweckmäßig erwiesen, ein Monomercaptoalkyltrialkoxysilan einzusetzen. Handelsüblich ist beispielsweise das Mercaptopropyltrimethoxysilan.

Die Eigenschaften einer Fugendichtungsmasse lassen sich noch weiter verbessern, wenn dem als Thixotropiermittel verwendeten Kunststoffpulver weitere Komponenten zugesetzt werden. Dabei handelt es sich um Stoffe, die unter die Kategorie der für Kunststoffe angewendeten Weichmacher bzw. Quellmittel und Quellhilfsmittel fallen.

Es kommen z. B. Weichmacher, insbesondere für die Dichtungsmassen auf Urethan- bzw. Acrylbasis aus der Klasse der Phthalsäureester in Betracht. Beispiele für anwendbare Verbindungen aus dieser Substanzklasse sind Dioctylphthalat, Dibutylphthalat und Benzylbutylphthalat. Weitere geeignete Substanzklassen sind Chlorparaffine, Alkylsulfonsäureester etwa der Phenole oder Kresole sowie Fettsäureester.

Für die Silikondichtungsmassen sind als Weichmacher Silikonöle, besonders bevorzugt Polydimethylsiloxane, sowie Kohlenwasserstoffe und/oder deren Gemische, von denen besonders Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische mit einem Siedepunkt von größer 200°C, insbesondere größer 230 °C, gut geeignet.

Als Quellhilfsmittel sind solche niedermolekularen organischen Substanzen einsetzbar, die mit dem Polymerpulver und dem Weichmacher mischbar sind. Derartige Quellhilfsmittel lassen sich den einschlägigen Kunststoff- und Polymer-Handbüchern für den Fachmann entnehmen. Als bevorzugte Quellhilfsmittel für

Polyvinylchloridpulver dienen Ester, Ketone, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkylsubstituenten.

Als Pigmente und Farbstoffe werden die für diese Verwendungszwecke bekannten Substanzen wie Titandioxid, Eisenoxide und Ruß verwendet

Zur Verbesserung der Lagerstabilität werden bekanntermaßen den Dichtungsmassen Stabilisatoren wie Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Toluolsulfonsäuremethylester, Carbodiimide und/oder Polycarbodiimide zugesetzt. Als besonders gute Stabilisatoren haben sich Olefine mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen erwiesen. Neben der stabilisierenden Wirkung können diese auch Aufgaben von Weichmachern bzw. Quellmitteln erfüllen. Bevorzugt werden Olefine mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere wenn die Doppelbindung in 1,2-Stellung angeordnet ist. Beste Ergebnisse erhält man, wenn die Molekülstruktur dieser Stabilisatoren linear ist.

Bei der erfindungsgemäßen Anwendung von anti-adhäsiven Stoffen in schimmelgefährdeten Bau- und Bauhilfsstoffen, insbesondere in Dichtungsmassen und besonders bevorzugt in Fugendichtungsmassen werden durch die Verminderung der Anhaftung von Schimmelpilzen an Oberflächen mehrere erwünschte Effekte erzielt: es werden Verfärbungen durch pigmentierte Schimmelpilze verhindert, es wird die Ausbreitung des Schimmelbefalls verzögert und es wird die Allergenbelastung vermindert.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Tapetenkleber, enthaltend vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen. Bei den Tapetenklebern kann es sich hierbei um Tapetenkleister aus wässrigen Lösungen von Hydrokolloiden wie Methylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose oder wasserlöslichen Stärkederivaten oder etwa um wässrige Dispersionen von filmbildenden Hochmolekularen wie Polyvinylacetat, insbesondere in Verbindung mit den bereits erwähnten Cellulose- und Stärkederivaten, handeln.

Als Filtermedien können alle bekannten Arten eingesetzt werden, solange sie für den Einsatz in Wasser- oder Luftfilteranlagen insbesondere für Klimaanlage oder Raumluftbefeuchter geeignet sind. Insbesondere sind Filtermaterialien aus Cellulose, Glasfasern, PVC-Fasern, Polyesterfasern, Polyamidfasern, insbesondere Nylonfasern, Vliesstoffen, Sintermaterialien und Membranfilter zu nennen.

Die Konzentration der zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an Oberflächen einzusetzenden anti-adhäsiven Stoffen in den erfindungsgemäßen Mitteln kann durch den Fachmann in einem breiten Bereich variiert werden, abhängig von den Einsatzbedingungen der Mittel.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden nach üblichen und dem Fachmann bekannten Rezepturen hergestellt. Die anti-adhäsiven Stoffe werden vorzugsweise den bereits fertig zubereiteten Mitteln zugegeben, sie können aber auch während des Herstellungsprozesses zugesetzt werden, wenn dies gewünscht ist.

Beispiele

Die im folgenden angeführten Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie darauf zu beschränken.

Mikrotiterplattentest zur Bestimmung der Adhäsion von *Candida albicans* SC5314 an SK-LMS-1- Humanzellen unter dem Einfluss von Wirkstoffen

Aus einer Vorkultur von *C. albicans* wird eine stationäre Kultur in 50ml YPD-Medium (pH 6,0) für 16h angezogen und die Zellzahl anschließend auf 2×10^7 eingestellt. 100µg/ml des Wirkstoffes (gelöst in 75µl DMSO) werden zu den Zellen gegeben und 2h bei 30°C unter Schütteln inkubiert. Nach dem Entfernen des Wirkstoffes und Waschen mit YPD-Medium wird der pH auf 4,5 eingestellt und 200µl der Kultur zu Humanzellen (CLS-345; Squamous cell carcinoma, mouth bzw. SK-LMS-1; Leiomyosarkom, vulva) in 6well-Zellkulturschalen gegeben. Nach zweistündiger Inkubation bei 37°C wird Calcofluor (12,5µg/ml) hinzugefügt und für 30min mitinkubiert. Ungebundenes Calcofluor und Zellen werden durch zweimaliges Waschen mit PBS-Puffer (ohne KCl) entfernt und die Zahl der adhärenierten Zellen in einem Fluoreskan-MTP-Fluoreszenzreader bestimmt. Als Kontrolle wurden Humanzellen ohne *Candida* (K1), Adhärenz ohne Wirkstoff (K2), Adhärenz mit Lösungsmittel ohne Wirkstoff (K3) und Adhärenz unter Zugabe von 5µg/ml Amphotericin, gelöst in DMSO (K4) gemessen. Durch Zugabe von Citronellyl-Kieselsäureester wurde eine Hemmung der Adhäsion um 100% erreicht.

Bestimmung der Adhärenz von *Candida albicans* SC5314 an "human buccal epithel cells" (HBEc) unter dem Einfluss von Wirkstoffen

Mit einem geeigneten Hilfsmittel werden HBE-Zellen von der Mundschleimhaut abgenommen und in 4 - 8 ml 1 x PBS für Zellkulturen (GIBCO, pH 7,2) aufgenommen. Im Zellcounter wird die Zellzahl bestimmt (ca. $3-4 \times 10^5$ Zellen pro ml). Die Zellen werden noch einmal mit 1 x PBS gewaschen und auf eine Konzentration von 2×10^5 / ml in 1 x PBS eingestellt. Die Zellen sind nun für ihren Einsatz im Adhäsionstest vorbereitet. Ungefähr 20 h vor dem Test erfolgt das Einzählen von 5×10^5 *Candida albicans* SC5314 Zellen in 20 ml YPD [2% (w/v)

Dextrose, 2% (w/v) Pepton, 1% (w/v) Hefe Extrakt, pH 6,0]. Diese Kultur wird 16 h bei 30°C kultiviert. Dann erfolgt ein Einstellen der Zellzahl auf 2×10^7 / ml in je 1 ml YPD-Medium durch Zellzählung. In 15 ml Glaszentrifugenröhrchen werden diese 1 ml *C. albicans*-Zellen mit dem Wirkstoff (100 µg / ml) sowie als Kontrolle mit der entsprechenden Menge an Lösungsmittel ohne Wirkstoff 2 h bei 30°C geschüttelt. Nach der Entfernung des Wirkstoffes durch 2 x Waschen mit 1 x PBS wird die Anzahl der lebenden Zellen im Vergleich zu den Kontrollen durch Ausplattieren von je 100 µl einer 10^{-4} -Verdünnung auf YPD-Platten überprüft. Nun werden 1 ml HBEC in 1 x PBS (2×10^5 Zellen) und 1 ml *Candida*-Zellen in 1 x PBS (2×10^7) zusammen 2 h bei 37°C inkubiert. Abschließend werden die HBEC unter dem Mikroskop mit einem 40x-Objektiv betrachtet. Es werden 100 einzelne HBEC auf Adhäsion von *C. albicans* untersucht. Ist die Anzahl der HBEC ohne adhärenzte *C. albicans*-Zelle in der Kontrolle ohne Wirkstoff halb so hoch wie unter Wirkstoff-Einfluss, entspricht das einer Hemmung von 100%.

Adhäsionsassay an Prothesenkunststoff mit *C. albicans* K 6710

Als Keimträger wurden Methacrylatplättchen eingesetzt, der zu testende Wirkstoff wurde in einer Konzentration von 100µg/ml eingesetzt (Doppelbestimmung).

Zur Durchführung des Adhäsionsassays erfolgte Anzucht der *Candida*-Zellen in 50ml SD-Bouillon (30°C, 150 rpm), anschließend wurden die Zellen in bidest. Wasser resuspendiert und eine optische Dichte (OD_{600}) von 1 eingestellt. Anschließend wurden die Zellen 2h bei 30°C (150rpm) hungern gelassen. Danach wurde eine Hefen (Y)- und eine Hyphen (H)-Probe angesetzt.

Zum Herstellen der Hefen-Probe wurden die Zellen 1:10 in YPD verdünnt durch Zugabe von 1 ml Zellen der Hunger-Kultur zu 9 ml YPD-Medium. Zum Herstellen der Hyphen-Probe wurden die Zellen 1:10 verdünnt durch Zugabe von 1 ml Hunger-Kultur zu 8 ml YP-Medium und 1 ml Pferdeserum. Es wurde außerdem jeweils der Keimträger und der zu testende Wirkstoff hinzugegeben.

Nach Bestimmung des Startkeimgehalts wurden die so erhaltenen Proben 1,5 h mit 150 rpm bei 30°C (Y) bzw. 37°C (H) kultiviert. Es wurde nun eine Hemmkontrolle ausplattiert und anschließend wurden die Ansätze 5x mit je 25ml bidest. Wasser bei 200 rpm gewaschen, der Keimträger in 50 ml-Falconröhrchen überführt und jeweils 3 ml bidest. Wasser sowie 5 ml Glaskugeln hinzugegeben.

Danach wurde 10 min mit 400 rpm bei Raumtemperatur geschüttelt und danach die Keimzahl in der Schüttelflüssigkeit sowie auf dem Keimträger und den Glaskugeln bestimmt. Hierzu wurden der Keimträger und die Glaskugeln in Agar eingebettet. Inkubation des Agars erfolgte für ≥ 2 Tage bei 30°C.

Kombinationsbehandlung mit Amphotericin

Paste zur Candida-Therapie intertriginöser Räume

Rohstoff	Gew.-%
Amphotericin B	2,0
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Propylenglykol	10,0
Zinkoxid	15,0
weißes Vaseline	ad 100,0

Creme für akute lokale Candida-Infektionen

Rohstoff	Gew.-%
Amphotericin B	2,0
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Propylenglykol	5,0
wasserhaltige hydrophile Salbe (DAB9)	ad 100,0

Kombinationsbehandlung mit Nystatin

Paste zur Behandlung von Candidainfektionen der Mundwinkel und für intertriginöse Räume

Rohstoff	Gew.-%
Zinkoxid	20,0
Talcum oder	20,0

Maisstärke	
dickflüssiges Paraffin	10,0
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Nystatin	2,0
weißes Vaseline	ad 100,0

Abwaschbare emulgatorfreie Salbe

Rohstoff	Gew.-%
Nystatin	2,0
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Polyethylenglykol-Salbe	ad 100,0

Fettende Salbe

Rohstoff	Gew.-%
Nystatin	2,0
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Polyethylenglykol 400	20,0
weißes Vaseline	ad 100,0

Wasserhaltige hydrophile Salben (Kombinationsbehandlung mit Clotrimazol)

Rohstoff	Gew.-%
Triamcinolonacetonid	0,2
Clotrimazol	1,0
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Propylenglykol	10,0
wasserhaltige hydrophile Salbe (DAB9)	Ad 100,0

Rohstoff	Gew.-%
Hydrocortison	1,0
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Clotrimazol	0,5
Propylenglykol	15,0
wasserhaltige hydrophile Salbe (DAB9)	ad 100,0

Durchführung von Anhaftungstests auf Textilien

Zur Beurteilung der Hemmwirkung verschiedener Substanzen auf die Adhärenz von Pilzen wird ein Verfahren angewendet, mit dem die Adhäsion an Textilien semiquantitativ nachgewiesen werden kann.

Eine 50 ml *C. albicans* – Kultur (Stamm SC5314) wird hierzu über Nacht bei 30°C unter Schütteln im Erlenmeyerkolben bis zu einer optischen Dichte (OD) von ca. 1 (gemessen bei 600 nm mittels eines Spektralphotometers) angezogen. Nach einmaligem Waschen in Wasser werden die Zellen nochmals für eine Stunde bei 30°C unter Schütteln inkubiert. Anschließend werden 2,5 ml der Kultur in 22,5 ml YPD-Medium (1% Hefeextrakt, 2% Pepton, 2% Glukose) oder YPS-Medium (1% Hefeextrakt, 2% Pepton, 10% Pferdeserum) verdünnt. Die YPD-Kulturen werden für 2 Stunden bei 30°C, die YPS-Kulturen werden zur Induktion von Hyphen für 2 Stunden bei 37°C unter Schütteln inkubiert.

Wahlweise wird den Medien Testsubstanz beigelegt. In die Medien wird außerdem ein 2,5 x 2,5 cm großes Stück Testgewebe (Polyester-Mikrofaser) gegeben. Nach der Inkubation werden die Textilstücke dreimal mit Waschlauge (Perwoll Pulver, 12 ml/l Wasser) und zweimal mit Wasser gewaschen (je 5 min unter Schütteln), anschließend in eine 6well-Platte überführt und mit YPD-Tetrazoliumblau-Agar (1% Hefeextrakt, 2% Pepton, 2% Glukose, 1,5% Agar, 0,5 mg/ml Tetrazoliumblau-Chlorid) überschichtet.

Der Grad der Blaufärbung aufgrund enzymatischer Umsetzung des Farbstoffs Tetrazoliumblau-Chlorid (3,3'-[3,3'-Dimethoxy(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl]-bis[2,5-diphenyl-2H-tetrazolium]dichlorid (Sigma, T4375) durch zelluläre Dehydrogenasen

von adhärennten *C. albicans* dient als Maß für die Zahl der adhärennten Candida-Zellen und wird über die Messung der relativen Lichtreflexion (Messgeometrie $d/8^\circ$) mit einem Farbdifferenzmessgerät (Dr. Lange Micro Color) gemessen. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt nach Herstellerangaben. Dazu werden die Textilläppchen aus dem Agar ausgelöst und der Messung mit dem Farbdifferenzmessgerät unterzogen. Das Farbdifferenzmessgerät ermittelt nach DIN 5033 die diffuse Reflexion der Proben unter einem Winkel von 8° .

Unter den gewählten Bedingungen sind ausschließlich Hyphen (in der YPS-Kulturen) in der Lage, an textilem Gewebe zu adhären. Hefezellen (YPD-Kultur) werden komplett abgewaschen, es zeigt sich keine Blaufärbung des Gewebes. Die adhärennten Hyphen (YPS) bewirken eine Reduktion der relativen Lichtreflexion im Vergleich zu Hefezellen (YPD, Referenz).

Waschversuche zur Ermittlung des Einflusses der Testsubstanz auf die Adhäsion

Die Waschversuche wurden in handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen (Miele W 918 Novotronic), die vorher desinfiziert wurden, im Pflegeleicht-Programm bei 30°C durchgeführt. Die Pilzzellen wurden auf textile Träger (Polyamid, $2,5 \times 2,5$ cm) aufgetragen (2×10^5 Zellen/Keimträger) und zusammen mit 3,5 kg desinfizierter Füllwäsche mit den Waschmittelrezepturen gewaschen. Als Vergleich wird mit dem gleichen Waschmittel ohne Test-Substanz gewaschen. Nach dem Waschen und Trocknen an der Luft werden sowohl Restkeimbelastung als auch Keimübertragung auf andere, sterile Textilien bestimmt.

Flüssigwaschmittel mit Citronellyl-Kieselsäureester

Rohstoff	Menge in Gewichtsprozent
C ₁₂ -C ₁₈ Fettalkohol + 7 EO (Dehydol LT 7, Cognis)	15
C ₁₂ -C ₁₄ Fettalkohol + 2 EO-sulfat, Natriumsalz (Texapon N 70, Cognis)	7
C ₈₋₁₈ -Fettsäure	8

geschnitten (Kokosölfettsäure, Edenor K12-18, Cognis)	
Natriumcitrat	1,5
Enzyme	+
Farbstoff	+
Parfüm	+
Citronellyl- Kieselsäureester	5,0
Wasser	Ad 100

Vorportioniertes Flüssigwaschmittel in Polyvinylalkohol-Folie mit Citronellyl-
Kieselsäureester

Rohstoff	Menge in Gewichtsprozent
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol+5-EO+4- PO (Marlox MO 154, Sasol)	25
Dodecylbenzolsulfonat- Isopropylammoniumsalz (LAS-MIPA, Sasol)	24,5
C ₈₋₁₈ -Fettsäure geschnitten (Kokosölfettsäure, Edenor K12-18, Cognis)	17,5
Ethanol	3,5
Natriumcitrat	0,6
Enzyme	2,0
Wasser	6,0
Citronellyl- Kieselsäureester	5,0
Farbstoff	+
Parfum	+
Propylenglycol	ad 100

Pulverförmiges Waschmittel mit Citronellyl-Kieselsäureester

Rohstoff	Menge in Gewichtsprozent
C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	13,3
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkylsulfat	5,5
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkohol mit 7 EO	5,3
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkohol mit 4,5 EO	0,6
Soil Repellent	0,7
C ₁₆ -C ₁₈ Fettsäure (Edenor ST1 C ₁₆ -C ₁₈ , Cognis)	0,8
Polyethylenglykol Molekulargewicht= 4000 g/mol	1,8
Phosphonat	1,0
Polyacrylate	2,8
Carboxymethylcellulose	0,9
Polyvinylpyrrolidon	0,5
Zeolith (wasserfreie Aktivsubstanz)	32,1
Natriumcarbonat	4,5
Natriumtricitrat	3,6
Citronensäure	3,7
Natriumhydrogencarbonat	4,9
Natriumsulfat	3,8
Entschäumer	+
Enzyme	+
Farbstoff	+
Parfüm	+
Citronellyl-Kieselsäureester	5,0
Wasser / Salze	ad 100

Der Citronellyl-Kieselsäureester kann auch ein Bestandteil des Parfüms sein. Er ist dann vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 – 80 % im Parfümöl enthalten

und wird über das in der Waschmittelrezeptur enthaltende Parfümöl in die Waschflotte eingetragen.

Mundwasser

Rohstoff	Gew.-%
Ethanol (96%)	65
Polyoxyethylensorbitanmonolaureat (Tween® 20, Uniqema)	2,0
Aromaöl	10,0
Propylenglykol	15,0
Triethanolaminisostearat	2,0
Natriumsaccharinat	0,5
Citronellyl-Kieselsäureester	0,1
Wasser	Ad 100

Zahncreme

Rohstoff	Gew.-%
Dicalciumphosphat	47,5
Glycerin 86 % DAB	30
Zahnpastenaromaöl	1,0
Carboxymethylcellulose, Natriumsalz	1,2
Natriumlaurylsulfat	1,0
Saccharinlösung 1%	0,5
Citronellyl-Kieselsäureester	0,1
Wasser	Ad 100

Prothesenreinigungsmittel, pulverförmig

Rohstoff	Gew.-%
Natriumperborat-Monohydrat	25
Natriumsesquicarbonat	25
Trinatriumphosphat. Wasserfrei	40
Natriumlaurylsulfat	0,2

Kieselsäure	0,5
Aromastoffe	0,05
Citronellyl-Kieselsäureester	1,0
Maltodextrin	9,3

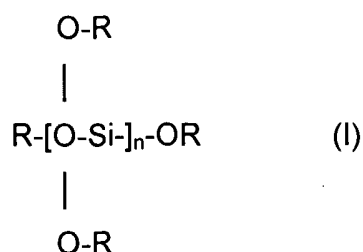
Gebißhaftmittel:

Rohstoff	Gew.-%
Natriumalginat	10
Paraffinöl perliquidum	90
Citronellyl-Kieselsäureester	0,1

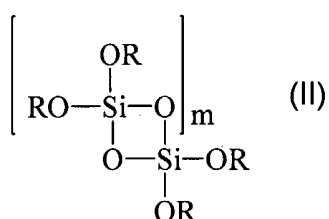
Patentansprüche

1. Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftalkohole freisetzen, zur Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen an Oberflächen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um humanpathogene Pilze handelt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um Hefen, Schimmelpilze, Dermatophyten und/oder keratinophilen Pilze handelt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um Pilze der Spezies Candida handelt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die freizusetzenden Terpene ausgewählt sind aus Mono-, Sesqui- und/oder Diterpenen.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die freizusetzenden Mono-, Sesqui- und/oder Diterpene ausgewählt sind aus Geraniol, Farnesol, Squalen, Patchoulialkohol und Linalylacetat.
7. Verwendung nach einem der Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den freizusetzenden Terpenen um Terpenalkohole handelt.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, ausgewählt sind aus Kieselsäureestern von Duftstoffalkohole und/oder Terpenen, insbesondere Terpenalkoholen.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Kiesel säureester gemäß einer der Formeln (I) oder (II) und/oder deren Mischungen eingesetzt werden,



und



wobei mindestens ein R ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Terpenalkoholresten und Duftstoffalkoholresten, und alle anderen R unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die H, die geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten C₁₋₆-Kohlenwasserstoffreste, die Terpenalkoholreste, die Duftstoffalkoholreste sowie Polymere enthält, und m Werte aus dem Bereich 1 bis 20 und n Werte aus dem Bereich 1 bis 100 annimmt.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, ausgewählt sind aus Estern von Terpenalkoholen und/oder Duftstoffalkoholen mit Polymeren.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere ausgewählt sind aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylsäureestern, Polymethacrylsäureestern und Polyacrylamiden.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, ausgewählt sind aus organischen Käfigmolekülen, die mit Terpenen und/oder Duftstoffalkoholen beladen sind.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Käfigmoleküle ausgewählt sind aus Cucurbiturilen, Calixarenen und Calixresorcarenen.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Oberflächen um biotische Oberflächen handelt.
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der biotischen Oberfläche um die menschliche Haut oder Schleimhaut handelt.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Oberflächen um abiotische Oberflächen handelt.
17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Oberflächen handelt, die in Kontakt mit dem menschlichen Körper kommen.
18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den abiotischen Oberflächen um Textilien, Keramiken, Metallen, Filtermedien, Baustoffen, Bauhilfsstoffen, Pelzen, Papier, Fellen, Leder und/oder Kunststoffen handelt.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den abiotischen Oberflächen um Wäsche, Prothesen oder Zahnersatz handelt.
20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, in

Zubereitungen eingesetzt werden, die ausgewählt sind unter Waschmitteln, Reinigungsmitteln, Nachspülmitteln, Handwaschmitteln, Handgeschirrspülmitteln, Maschinengeschirrspülmitteln, Mitteln zur Ausrüstung von Filtermedien, Klebstoffen, Baustoffen, Bauhilfsstoffen, Textilien, Pelzen, Papier, Fellen oder Leder.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe, die Terpene und/oder Duftstoffalkohole freisetzen, in Zubereitungen eingesetzt werden, die ausgewählt sind unter kosmetischen und pharmazeutischen Zusammensetzungen sowie Mund- und/oder Zahnpflegemitteln.
22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Adhäsion von Mikroorganismen in oder auf Textilien, Keramiken, Metallen, Filtermedien, Baustoffen, Bauhilfsstoffen, Pelzen, Papier, Fellen, Klebstoffen, Fugendichtungsmassen, Leder und/oder Kunststoffen gehemmt wird.
23. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe in den eingesetzten Endkonzentrationen nicht toxisch wirken.
24. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe zu 0,000001 bis 3 Gew.-% enthalten sind.
25. Pharmazeutische oder kosmetische Zusammensetzung enthaltend Stoffe, die Terpene und/oder Duftalkohole freisetzen.
26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Zubereitung zur Mund-, Zahn- oder Zahnprothesenpflege handelt.
27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Zubereitung um eine Mundspülung, ein Mundwasser, einen Prothesenreiniger oder ein Prothesenhaftmittel handelt.

28. Verwendung von Stoffen, die Terpene und/oder Duftalkohole freisetzen, zur Herstellung von pharmazeutischen oder kosmetischen Zusammensetzungen zur Behandlung von Pilzinfektionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N27/00 A01N49/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/051125 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; BOCKMUEHL, DIRK; BREVES, ROLA) 26 June 2003 (2003-06-26)	1-7, 14-28
Y	das ganze Dokument	8-13
Y	EP 1 263 405 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 11 December 2002 (2002-12-11) claim 1	1,8,9
Y	WO 00/14091 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; GERKE, THOMAS; SCHAPER, ULF-A) 16 March 2000 (2000-03-16) claims 7-18	1,8,9
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2005

Date of mailing of the international search report

28/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/005741

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ATHAWALE V ET AL: "EFFECT OF REACTION PARAMETERS ON SYNTHESIS OF CITRONELLYL METHACRYLATE BY LIPASE-CATALYZED TRANSESTERIFICATION" BIOTECHNOLOGY PROGRESS, vol. 19, no. 2, 2003, pages 298-302, XP001183649 ISSN: 8756-7938 page 298 -----	1,10,11
Y	DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; 1997, KOLLENGODE ANANTHAN N R ET AL: "Cyclodextrin complexed flavors retention in extruded starches" XP002348889 Database accession no. PREV199799813213 abstract & JOURNAL OF FOOD SCIENCE, vol. 62, no. 5, 1997, pages 1057-1060, ISSN: 0022-1147 -----	1,12,13
Y	DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; 1996, TANAKA MUNEO ET AL: "2-Hydroxypropylated cyclodextrins as a sustained-release carrier for fragrance materials" XP002348890 Database accession no. PREV199698770831 abstract & CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN (TOKYO), vol. 44, no. 2, 1996, pages 416-420, ISSN: 0009-2363 -----	1,12,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005741

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03051125	A	26-06-2003	AU 2002360983 A1	30-06-2003
			AU 2002360988 A1	30-06-2003
			AU 2002366282 A1	30-06-2003
			BR 0207322 A	10-02-2004
			BR 0207329 A	10-02-2004
			CA 2471235 A1	26-06-2003
			CA 2471237 A1	26-06-2003
			CN 1604741 A	06-04-2005
			CN 1602154 A	30-03-2005
			WO 03051124 A2	26-06-2003
			WO 03051126 A1	26-06-2003
			EP 1455582 A1	15-09-2004
			EP 1467625 A1	20-10-2004
			EP 1455581 A2	15-09-2004
			HU 0500116 A2	30-05-2005
			HU 0500318 A2	28-06-2005
			JP 2005526703 T	08-09-2005
			JP 2005511759 T	28-04-2005
			US 2004266634 A1	30-12-2004
			US 2005009929 A1	13-01-2005
			US 2005002964 A1	06-01-2005
EP 1263405	A	11-12-2002	AT 272996 T	15-08-2004
			AU 6010201 A	24-09-2001
			DE 10012949 A1	27-09-2001
			WO 0168037 A2	20-09-2001
			ES 2227192 T3	01-04-2005
			JP 2003526644 T	09-09-2003
			US 2004072704 A1	15-04-2004
WO 0014091	A	16-03-2000	AT 279419 T	15-10-2004
			DE 19841147 A1	16-03-2000
			EP 1112273 A1	04-07-2001
			ES 2229766 T3	16-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005741

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N27/00 A01N49/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/051125 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; BOCKMUEHL, DIRK; BREVES, ROLA) 26. Juni 2003 (2003-06-26)	1-7, 14-28
Y	das ganze Dokument	8-13
Y	EP 1 263 405 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 11. Dezember 2002 (2002-12-11) Anspruch 1	1,8,9
Y	WO 00/14091 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; GERKE, THOMAS; SCHAPER, ULF-A) 16. März 2000 (2000-03-16) Ansprüche 7-18	1,8,9
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Oktober 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fort, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/005741

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	ATHAWALE V ET AL: "EFFECT OF REACTION PARAMETERS ON SYNTHESIS OF CITRONELLYL METHACRYLATE BY LIPASE-CATALYZED TRANSESTERIFICATION" BIOTECHNOLOGY PROGRESS, Bd. 19, Nr. 2, 2003, Seiten 298-302, XP001183649 ISSN: 8756-7938 Seite 298 -----	1,10,11
Y	DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; 1997, KOLLENGODE ANANTHAN N R ET AL: "Cyclodextrin complexed flavors retention in extruded starches" XP002348889 Database accession no. PREV199799813213 Zusammenfassung & JOURNAL OF FOOD SCIENCE, Bd. 62, Nr. 5, 1997, Seiten 1057-1060, ISSN: 0022-1147 -----	1,12,13
Y	DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; 1996, TANAKA MUNEO ET AL: "2-Hydroxypropylated cyclodextrins as a sustained-release carrier for fragrance materials" XP002348890 Database accession no. PREV199698770831 Zusammenfassung & CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN (TOKYO), Bd. 44, Nr. 2, 1996, Seiten 416-420, ISSN: 0009-2363 -----	1,12,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005741

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03051125	A	26-06-2003	AU 2002360983 A1	30-06-2003
			AU 2002360988 A1	30-06-2003
			AU 2002366282 A1	30-06-2003
			BR 0207322 A	10-02-2004
			BR 0207329 A	10-02-2004
			CA 2471235 A1	26-06-2003
			CA 2471237 A1	26-06-2003
			CN 1604741 A	06-04-2005
			CN 1602154 A	30-03-2005
			WO 03051124 A2	26-06-2003
			WO 03051126 A1	26-06-2003
			EP 1455582 A1	15-09-2004
			EP 1467625 A1	20-10-2004
			EP 1455581 A2	15-09-2004
			HU 0500116 A2	30-05-2005
			HU 0500318 A2	28-06-2005
			JP 2005526703 T	08-09-2005
			JP 2005511759 T	28-04-2005
			US 2004266634 A1	30-12-2004
			US 2005009929 A1	13-01-2005
			US 2005002964 A1	06-01-2005

EP 1263405	A	11-12-2002	AT 272996 T	15-08-2004
			AU 6010201 A	24-09-2001
			DE 10012949 A1	27-09-2001
			WO 0168037 A2	20-09-2001
			ES 2227192 T3	01-04-2005
			JP 2003526644 T	09-09-2003
			US 2004072704 A1	15-04-2004

WO 0014091	A	16-03-2000	AT 279419 T	15-10-2004
			DE 19841147 A1	16-03-2000
			EP 1112273 A1	04-07-2001
			ES 2229766 T3	16-04-2005
