

(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
30. November 2006 (30.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/125657 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 37/16 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/005016

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Mai 2006 (26.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 024 001.1 25. Mai 2005 (25.05.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SCHNEIDERS, Josef [DE/DE]; Huestrasse 23, 44787 Bochum (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REICHWAGEN, Sven [DE/DE]; Böhlstrasse 6, 59969 Bromskirchen (DE).

(74) Anwalt: SCHNEIDERS & BEHRENDT; Postfach 10 23 65, 44723 Bochum (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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, 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, LV, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(54) Title: DISINFECTANT

(54) Bezeichnung: DESINFEKTIONS- UND ENTKEIMUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a composition containing at least one percarboxylic acid and at least one ethoxylated, non-ethoxylated, or oxypropylene unit-containing sorbitan ester. The invention further relates to a method for producing such a composition and the use thereof. The inventive percarboxylic acid composition is used especially as a disinfectant. Surprisingly, using sorbitan esters significantly stabilizes the percarboxylic acid and therefore allows the disclosed products to be utilized longer than percarboxylic acid compositions known in prior art.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Percarbonsäure sowie mindestens einen ethoxylierten, nicht ethoxylierten oder Oxypropyleneinheiten aufweisenden Sorbitanester. Daneben betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung sowie die Verwendung. Die erfindungsgemäße Percarbonsäurezusammensetzung dient insbesondere als Desinfektions- und Entkeimungsmittel. Der Einsatz von Sorbitanestern bewirkt überraschenderweise eine deutliche Stabilisierung der Percarbonsäure und macht somit eine längere Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Produkte möglich, als es gemäß dem Stand der Technik bei Percarbonsäurezusammensetzungen bislang der Fall war.

WO 2006/125657 A2

Desinfektions- und Entkeimungsmittel

- 5 Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Percarbonsäure. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung sowie ihre Verwendung.

Die Verwendung von Percarbonsäuren als Bakterizid zu Desinfektionszwecken ist grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der
10 europäischen Patentschrift EP 0 677 990 B1. Insbesondere ist hierin die Verwendung von Peressigsäure beschrieben. Das Desinfektionsmittel eignet sich u. a. zur Behandlung von medizinischen Ausrüstungsgegenständen, beispielsweise Endoskopen.

Die Herstellung von Percarbonsäurelösungen erfolgt durch Umsetzung der
15 Carbonsäure mit Wasserstoffperoxid im wässrigen Medium in Anwesenheit eines sauren Katalysators, üblicherweise Schwefelsäure. Bei der Reaktion bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Percarbonsäure als Reaktionsprodukt einerseits und den Edukten, d. h. der Carbonsäure und Wasserstoffperoxid, andererseits aus. Häufig wird nach erfolgter Reaktion das Reaktionsgemisch mit
20 einem Lösemittel weiter verdünnt, um die gewünschte, niedrigere Percarbonsäurekonzentration einzustellen. So können etwa für Toilettenreinigungszwecke Lösungen eingesetzt werden, die 0,5 bis 1 Gew.-% Peressigsäure enthalten. In der Regel wird zunächst die Percarbonsäure in konzentrierterer Lösung hergestellt, da anderenfalls die
25 Gleichgewichtseinstellung einen zu langen Zeitraum in Anspruch nehmen würde.

Auch bei Verdünnung einer konzentrierten Gleichgewichtslösung der Percarbonsäure mit Wasser verändert sich der Gleichgewichtspunkt des Systems zugunsten der Regenierung der ursprünglichen Reaktanten, wobei auch diese Gleichgewichtseinstellung u.U. einen langen Zeitraum von mehreren Wochen oder Monaten in Anspruch nehmen kann. Entsprechend handelt es sich bei der verdünnten Percarbonsäurelösung um eine Lösung veränderlicher Zusammensetzung, die aufgrund der Abnahme der Percarbonsäurekonzentration mehr und mehr ihre Wirkung verliert. Hinzu kommt das Problem, dass die endgültige Zusammensetzung teilweise weitere Komponenten enthält, die die Stabilität der Percarbonsäure weiter herabsetzt. Entsprechend schlägt etwa die EP 0 677 990 B1 vor, das tatsächlich zu verwendende Desinfektionsmittel erst kurz vor Anwendung aus zwei Lösungen herzustellen, von denen die eine Peressigsäure und die zweite weitere Komponente wie z. B. einen Korrosionsinhibitor, der die Stabilität der Peressigsäure herabsetzt, enthält. Nach dem Vermischen wird die Desinfektionslösung rasch eingesetzt, und zwar zu einem Zeitpunkt, zu dem sich das Gleichgewicht noch nicht wieder ausgebildet hat, d. h. die Percarbonsäurekonzentration noch nicht wieder signifikant abgenommen hat.

Die Verdünnung der Percarbonsäurelösung erst kurz vor der Anwendung stellt grundsätzlich eine Möglichkeit dar, die Lebensdauer der Percarbonsäure zu erhöhen, ist jedoch mit dem Nachteil verbunden, dass ein vergleichsweise großer Aufwand betrieben werden muß. So muß gegebenenfalls der Verbraucher, der das Desinfektionsmittel etwa im Sanitärbereich einsetzen möchte, zunächst zwei Lösungen aus zwei verschiedenen Behältern in einem dritten Behälter miteinander vermischen, um die Lösung anschließend einsetzen zu können. Da es gerade im Sanitärbereich häufig erwünscht ist, die Lösung mit einer entsprechenden Spritzflasche auch in schlecht zugängliche Bereiche etwa der Toilette zu bringen, wäre zusätzlich eine Überführung der vermischten Lösung in eine Spritzflasche erforderlich, was die Handhabung vergleichsweise umständlich macht. Der Verbraucher ist vielmehr gewohnt, unmittelbar einsatzbereite Lösungen zu verwenden.

Ein weiteres Problem besteht darin, dass eine hochkonzentrierte Peressigsäurelösung, die erst noch herunter verdünnt werden muß, sehr

vorsichtig gehandhabt werden muß, da bei Kontakt mit der Haut Verätzungen zu befürchten sind. Besonders problematisch ist selbstverständlich der Kontakt mit Schleimhäuten. Auch diese Tatsache macht die Verwendung einer Percarbonsäurelösung, die vor dem Einsatz erst noch verdünnt werden muß, zumindest für im Umgang mit Chemikalien unerfahrene Endverbraucher problematisch.

Ausgehend vom beschriebenen Stand der Technik stellt sich daher die Aufgabe, eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Percarbonsäure zur Verfügung zu stellen, die eine ausreichende Stabilität besitzt, ohne dass auf das oben beschriebene Verfahren der vergleichsweise umständlichen Verdünnung kurz vor Einsatz zurückgegriffen werden müßte.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Zusammensetzung, die neben der mindestens einen Percarbonsäure des Weiteren mindestens einen ethoxylierten, nicht ethoxylierten oder Oxypropyleneinheiten aufweisenden Sorbitanester enthält.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Zugabe einer signifikanten Menge eines Sorbitanesters die Stabilität der Percarbonsäure erheblich erhöht. Erste Versuche haben gezeigt, dass sich die Percarbonsäurekonzentration über einen Zeitraum von mehreren Wochen praktisch nicht verändert, was eine Mindestverwendbarkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung von zwei Jahren erwarten läßt. Der Effekt wird darauf zurückgeführt, dass der Sorbitanester die Percarbonsäure teilweise komplexiert und die Beweglichkeit des beim Zerfall der Percarbonsäure zunächst entstehenden atomaren Sauerstoffs soweit herabsetzt, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Rückreaktion erheblich erhöht ist.

Bei den Sorbitanestern handelt es sich insbesondere um ethoxylierte Sorbitanester, sogenannte Polysorbate. Diese werden u.a. unter der Marke „Tween®“ durch die Firma ICI vertrieben. Insbesondere kann Polysorbat 20, 21, 40, 60, 61, 65, 80, 81 oder 85 (Tween 20, 21 etc.) verwendet werden. Es handelt sich dabei um Polyethoxysorbitanlaurate, -palmitate, -stearate, -tristearate, -oleate und -trioleate. Zumeist stellen diese Polysorbate ölige

- Flüssigkeiten dar, die in Wasser gut löslich und dispergierbar sind. Grundsätzlich ist jedoch auch die Verwendung von nicht ethoxylierten Sorbitanestern, d. h. den Mono-, Di- oder Triestern der Sorbitane mit Fettsäuren möglich. Die Konzentration der Sorbitanester in der Zusammensetzung beträgt
- 5 zweckmäßigerweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere > 15 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist eine Konzentration von 16 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 18 bis 25 Gew.-%. Eine Übersicht über mögliche zu verwendende Polysorbate ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Polysorbat 20	Polyoxyethylen(20)-Sorbitanmonolaurat
Polysorbat 21	Polyoxyethylen(4)-Sorbitanmonolaurat
Polysorbat 40	Polyoxyethylen(20)-Sorbitanmonopalmitat
Polysorbat 60	Polyoxyethylen(20)-Sorbitanmonostearat
Polysorbat 61	Polyoxyethylen(4)-Sorbitanmonostearat
Polysorbat 65	Polyoxyethylen(20)-Sorbitantristearat
Polysorbat 80	Polyoxyethylen(20)-Sorbitanmonooleat
Polysorbat 81	Polyoxyethylen(5)-Sorbitanmonooleat
Polysorbat 85	Polyoxyethylen(20)-Sorbitantrioleat

- Als besonders günstig hat sich die Verwendung von Polysorbat 20 (Tween 20)
- 10 herausgestellt.

Je nach Einsatzzweck kann die Percarbonsäurekonzentration in der Zusammensetzung zwischen 0,1 bis 45 Gew.-% betragen, besonders bevorzugt ist eine Konzentration zwischen 0,1 und 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%. Naturgemäß ist einerseits die Wirksamkeit der Zusammensetzung

umso größer, desto höher die Percarbonsäurekonzentration ist, andererseits reichen für viele Einsatzzwecke bereits Konzentrationen im Bereich bis 1 Gew.-%. In der Regel wird zunächst ein Konzentrat hergestellt, das über eine Percarbonsäurekonzentration zwischen 10 und 20 Gew.-% verfügt, dessen
5 Konzentration jedoch anschließend durch Verdünnung mit einem Lösemittel herabgesetzt wird. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Stand der Technik kann jedoch die Verdünnung bereits lange vor Einsatz der Zusammensetzung erfolgen, da auch die verdünnte Zusammensetzung eine ausreichende Stabilität der Percarbonsäure aufweist.

10 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, Zusammensetzungen zu wählen, die mindestens zwei Percarbonsäuren enthalten, da hierbei häufig synergistische Effekte beobachtet werden. So hat sich herausgestellt, dass unterschiedliche Percarbonsäuren für unterschiedliche Zwecke besonders
15 geeignet sind. Beispielsweise werden eine Reihe von Toxinen, sowohl Mykotoxine als auch Endotoxine, die über eine Aldehyd- oder Ketofunktion verfügen, effektiv mittels Perbenzoesäure über eine Baeyer-Villiger-Oxidation zerstört. So ist Perbenzoesäure etwa sehr effektiv gegen Aflatoxine einsetzbar, welche von Schimmelpilzen gebildet werden und sowohl giftig als auch
20 cancerogen sind. Darüber hinaus wirkt Perbenzoesäure als Katalasehemmer. Peressigsäure wiederum ist geeignet, die Porenproteine von Bakterien effektiv anzugreifen, während schließlich Perzitroneinsäure sich als für den Abbau von Biofilmen und Kalkverkrustungen in Biofilmen besonders geeignet erwiesen hat. Persorbinsäure kann besonders effektiv in Lipidschichten eindringen und auf
25 diese Weise Zellmembranen durchdringen, um beispielsweise Bakterien zu deaktivieren.

Grundsätzlich gilt, dass gut lösliche Persäuren einen schnellen Eintritt der Wirkung hervorrufen (beispielsweise Perweinsäure, Peressigsäure oder Perzitroneinsäure), schwer lösliche Persäuren hingegen sind in ihrer Wirkung länger anhaltend (beispielsweise Persorbinsäure oder Perbenzoesäure).
30 Perbernsteinsäure weist den Vorteil auf, dass es zusätzlich konservierend wirkt. Je nach Einsatzzweck können verschiedene Percarbonsäuren miteinander kombiniert werden, um die zu bekämpfenden Bakterien, Viren, Toxine etc. möglichst effektiv anzugreifen.

- Besonders bevorzugt ist einzeln oder in Kombination mit einer anderen Percarbonsäure die Verwendung von Perbenzoesäure, Perzitronensäure, Peressigsäure, Persorbinsäure, Permalonsäure, Permaleinsäure, Perfumarsäure, Perweinsäure und/oder Perbernsteinsäure. Grundsätzlich ist
5 allerdings die Verwendung nahezu beliebiger Percarbonsäuren mit Kohlenstoffketten beliebiger Länge möglich. Aufgrund der vergleichsweise schlechten Löslichkeit in Wasser von besonders langkettigen Carbonsäuren ist jedoch die Verwendung von Percarbonsäuren mit einer Kohlenstoffkette bis maximal C₈ bevorzugt.
- 10 Als besonders geeignete Kombinationen haben sich Zusammensetzungen herausgestellt, die sowohl Perbenzoesäure als auch Persorbinsäure und ggf. zusätzlich Perweinsäure oder Perbernsteinsäure enthalten. Für die Auflösung von Biofilmen sind Kombinationen aus Perzitronensäure und Perbenzoesäure geeignet.
- 15 Um die Rückreaktion der Percarbonsäure zur zugrundeliegenden Percarbonsäure weiter zu verlangsamen enthält die Zusammensetzung in der Regel ein anorganisches Peroxid, insbesondere Wasserstoffperoxid, welches geeignet ist, die Carbonsäure zur Percarbonsäure zu oxidieren. Auf diese Weise wird das Gleichgewicht in Richtung der Percarbonsäure verlagert. Daneben
20 kann das in der Zusammensetzung enthaltene Wasserstoffperoxid auch noch selbst als Desinfektionsmittel zusätzlich zur Percarbonsäure wirken. Die Konzentrationen des anorganischen Peroxids beträgt vorzugsweise 20 bis 40, insbesondere 30 bis 40 Gew.-%.
- Des Weiteren enthält die Zusammensetzung üblicherweise auch noch die zur
25 Percarbonsäure korrespondierende, zugrundeliegende Carbonsäure. Zum einen ist die Carbonsäure in der Regel in der Zusammensetzung schon allein deshalb enthalten, weil sich ein Gleichgewicht zwischen Carbonsäure und Percarbonsäure ausbildet, zum anderen kann jedoch dieses Gleichgewicht noch zusätzlich auf die Seite der Percarbonsäure verlagert werden, indem der
30 Zusammensetzung ein Überschuss an der Carbonsäure zugesetzt wird. Es bildet sich ein Gleichgewicht aus, wobei letztlich i. d. R. ca. 50 % der Carbonsäure in Form der Percarbonsäure vorliegt.

Die Zusammensetzung kann übliche Zusatzstoffe enthalten, insbesondere Lösemittel, Tenside, Sequestrierungsmittel, pH-Regulatoren, Korrosionsinhibitoren, Persäurestabilisatoren, Komplexbildner, Entschäumungsmittel, Farb- und/oder Duftstoffe. Der Zusatz von Tensiden ist insbesondere sinnvoll, wenn die Zusammensetzung gleichzeitig als Reinigungsmittel fungieren soll. Als Tensid geeignet ist beispielsweise SDS (Natriumdodecylsulfat). Korrosionsinhibitoren sind insbesondere dann sinnvoll, wenn die Zusammensetzung zur Behandlung von Metalloberflächen eingesetzt wird. Als Korrosionsinhibitor können Alkalimetallphosphate, bevorzugt Kaliumphosphate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Dikaliumhydrogenorthosphat (K_2HPO_4). Die Konzentration des Korrosionsinhibitors liegt vorzugsweise 0,1 und 5 Gew.-%.

Des Weiteren kann die Lösung einen Persäure-Stabilisator enthalten, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis ca. 2 Gew.-%. Als Persäure-Stabilisatoren können Phosphonsäuren und ihre Salze oder auch Dipicolinsäure zum Einsatz kommen.

Auch der Einsatz einer geringen Menge Phosphorsäure ist möglich, wobei die Phosphorsäure insbesondere als saurer Katalysator zur Unterstützung einer Baeyer-Villiger-Oxidation dienen kann. Denkbar ist ferner der Einsatz ein oder mehrerer oxidationsbeständiger Permeationsmittel wie DMSO.

Als Lösemittel dient in erster Linie Wasser oder auch ein Alkohol, insbesondere Ethanol oder Isopropanol. Alkohole weisen den Vorteil auf, dass sie einen zusätzlichen bakteriziden und fungiziden Effekt aufweisen, wodurch die keimtötende Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verstärkt wird.

Die Zusammensetzung kann grundsätzlich als Lösung, Feststoff oder Gel formuliert werden, wobei bei Formulierung als Feststoff vor der Anwendung üblicherweise die Aufnahme in einem Lösemittel steht. Im Falle der Formulierung als Gel wird der als Lösung vorliegenden Zusammensetzung mindestens ein Geliermittel zugesetzt, vorzugsweise Aerosil, Alginat, Agarose oder mindestens eine Acrylat. Das resultierende Gel kann dann auf eine zu behandelnde Oberfläche aufgetragen werden.

Bei der Formulierung als Feststoff entfällt das Lösemittel und die weiteren Komponenten werden als pulverförmige Mischung, als Granulat oder in Tablettenform geliefert.

Der pH-Wert der Zusammensetzung sollte im sauren Bereich liegen, so dass die
5 Percarbonsäuren als freie Säuren und nicht als Salze vorliegen, da sich die
Percarbonsäure im alkalischen relativ schnell zersetzt. Typischerweise liegt der
pH-Wert für ein zunächst hergestelltes Konzentrat der Zusammensetzung bei 0
bis 2, während der pH-Wert der für Anwendungszwecke verdünnten Lösung
zwischen 3 und 6 beträgt. Gegebenenfalls kann der pH-Wert durch Einsatz von
10 pH-Regulatoren, vorzugsweise durch Zusatz von Säuren, Basen und/oder
Puffer eingestellt werden.

Neben der erfindungsgemäßen Zusammensetzung betrifft die Erfindung auch
ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung. Gemäß dem
erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Carbonsäure oder ein
15 Carbonsäurederivat mit einem anorganischen Peroxid, insbesondere
Wasserstoffperoxid, in Gegenwart eines ethoxylierten, nicht ethoxylierten oder
Oxypropyleneinheiten enthaltenden Sorbitanesters umgesetzt. Als
Carbonsäurederivat können solche verwendet werden, die nach Umsetzung
Percarbonsäuren ergeben, insbesondere Carbonsäureanhydride, -amide oder
20 -ester.

Die Reaktion wird typischerweise bei einer Temperatur $< 50^{\circ}\text{C}$ durchgeführt,
insbesondere zwischen 10 und 30°C . Bevorzugt ist die Durchführung der
Reaktion bei Raumtemperatur, d.h. zwischen 20 und 25°C .

Bei der Reaktion kann der Sorbitanester unmittelbar als Lösemittel für die
25 Carbonsäure / das Carbonsäurederivat dienen.

Durch die Abwesenheit von Wasser wird das Gleichgewicht der Reaktion der
Carbonsäure mit Wasserstoffperoxid zur Percarbonsäure und Wasser auf die
Produktseite verlagert. Dieser Effekt kann durch den Einsatz von
Carbonsäureanhydriden anstelle der Carbonsäure selbst noch verstärkt werden,
30 da diese zusätzlich der Reaktionsmischung Wasser entziehen. Die

Percarbonsäure wird durch die Anwesenheit des Sorbitanesters / insbesondere des Polysorbats deutlich stabilisiert, so dass sich ein vergleichsweise hoher Anteil an Percarbonsäure in der Reaktionsmischung ausbildet. Diese Stabilisierung der Percarbonsäure ist auch dann noch zu beobachten, wenn
5 schließlich nach Beendigung der Reaktion (d. h. nach Einstellung des Gleichgewichts) die Reaktionsmischung mit einem entsprechenden Lösemittel, üblicherweise Wasser oder Alkohol, verdünnt wird.

Die Umsetzung kann jedoch auch direkt in wässriger Lösung stattfinden, wodurch gewährleistet wird, dass insgesamt eine homogene Zusammensetzung
10 erzeugt wird. Um hierbei jedoch das Reaktionsgleichgewicht zunächst ausreichend auf die Percarbonsäureseite zu verlagern, ist es sinnvoll, diese Umsetzung zunächst vergleichsweise hochkonzentriert durchzuführen und anschließend eine Verdünnung mit dem Lösemittel, insbesondere Wasser, herbeizuführen.

15 Bei der Umsetzung wird der Sorbitanester bevorzugt in einer Konzentration von 16 bis 30 Gew.-%, insbesondere 18 bis 25 Gew.-%, eingesetzt. Das anorganische Peroxid, d. h. insbesondere Wasserstoffperoxid, wird zweckmäßigerweise in einer Konzentration von 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-%, eingesetzt.

20 Die Umsetzung zur Percarbonsäure kann zusätzlich durch Zugabe eines sauren Katalysators beschleunigt werden. Hierbei kann es sich um (konzentrierte) Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Methansulfonsäure handeln. Schwefelsäure weist dabei den Vorteil auf, dass es zusätzlich wasserentziehend wirkt. Grundsätzlich ist aber auch die Verwendung anderer starksaurer
25 anorganischer Mineralsäuren möglich.

Die für die Umsetzung benötigte Zeit beträgt typischerweise zwischen einem Tag und sechs Wochen, da die Gleichgewichtseinstellung verhältnismäßig langsam erfolgt. Als besonders geeignet hat sich insbesondere ein Zeitraum von zwei bis vier Wochen herausgestellt.

Sinnvollerweise wird bei der Reaktion das anorganische Peroxid, d. h. i. d. R. Wasserstoffperoxid, im Überschuss gegenüber der Carbonsäure bzw. dem Carbonsäureanhydrid eingesetzt. Auf diese Weise wird zum einen das Gleichgewicht zur Produktseite hin verlagert, zum anderen wird dafür gesorgt,
5 dass durch Zerfall entstandene Carbonsäure erneut zur Percarbonsäure hin oxidiert wird.

Die Verdünnung mit Lösemittel erfolgt typischerweise in einem Verhältnis von 1:2 bis 1:50, insbesondere im Verhältnis 1:5 bis 1:20.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann für eine ganze Reihe von
10 Zwecken verwendet werden, die mit der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen und von ihnen produzierter Stoffwechselprodukte, Viren etc. zusammenhängen. So dient die Zusammensetzung insbesondere als Desinfektions-, Pflanzenschutz-, Pflanzenstärkungs- und Entkeimungsmittel sowie als Bakterizid, Fungizid, Insektizid oder Pestizid. Des Weiteren können
15 die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Arzneimitteln zur Behandlung bakterieller oder viraler Infektionskrankheiten, Mykosen, Pedikulosen oder gegen sonstigen Parasitenbefall dienen.

Bei der Bekämpfung von Bakterien, Keimen, Pilzen etc. bewirkt die Freisetzung von Sauerstoffradikalen eine schnelle Oxidation der Außenhülle/Zellmembran
20 von Zellen, wobei die Außenhülle aufreißt und zerstört wird, so dass das Zellinnere nach außen tritt. Auch Enzyme und andere Proteine sowie Nukleinsäuren werden durch die Percarbonsäuren angegriffen und entsprechend geschädigt. Durch die daraus folgende Blockierung der Stoffwechselwege (Energistoffwechsel, Proteinbiosynthese) tritt rasch der
25 Zelltod ein. Daneben werden durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch Biotoxine wie z. B. Aflatoxine oder Endotoxine, Mykotoxine und Allergene zerstört.

Die Percarbonsäuren der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind in der Lage, die Tertiärstruktur von Proteinen so zu verändern, dass diese ihre
30 Eigenschaften verlieren. Beispielsweise können Disulfidbrücken durch Oxidation

aufgebrochen werden. Auch Thiolgruppen können zu Sulfonsäuren oxidiert werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch in der Lage, die Stoffwechselzentren von Mikroorganismen durch Oxidation der Enzyme, welche
5 meist Schwermetalle wie z. B. Kupfer enthalten, zu deaktivieren. Ebenso sind die Zusammensetzungen in der Lage, DNA bzw. RNA von Bakterien, Pilzen, ihre Sporen und Viren durch Oxidation der Nukleotide so zu schädigen, dass die Erbinformation verloren geht.

Viren können dadurch deaktiviert werden, dass die Capsidproteine und
10 Envelopeproteine oxidiert werden. Dies führt zu einer Desintegration des Nukleocapsids oder zu einer Veränderung der Capsidoberfläche, die die Aktivität des Virus zerstört. Daneben kann, wie oben bereits erwähnt, die Erbinformation des Virus ebenfalls beeinträchtigt werden.

Bei der Oxidation und der damit verbundenen Zerstörung von schädlichen
15 Mikroorganismen wandelt sich die Percarbonsäure wieder zur Carbonsäure selbst um, so dass letztlich nur vergleichsweise harmlose Folgeprodukte entstehen. Die Verwendung von Perbenzoesäure beispielsweise hat dabei den zusätzlichen Effekt, dass die entstehende Benzoessäure als Konservierungsmittel dient, was insbesondere bei der Entkeimungsbehandlung
20 von Nahrungsmitteln hilfreich sein kann.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde für folgende Anwendungsbereiche erprobt und für wirksam befunden:

Pflanzenschutz/-stärkung:

- Stärkung von Bäumen gegen Phytophthora ramorum und Borkenkäfer durch
25 Besprühen;

- Stärkung von Tabakpflanzen gegen den Tabak-Mosaik-Virus, gegen Blattläuse und gegen die Wurzel- und Stängelfäule durch Besprühen;

- Stärkung von Kartoffelpflanzen gegen Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora infestans*) und Kartoffelkäfer (*Leptinotarsa decemlineata*) durch Besprühen;
- Stärkung von Gurkenpflanzen gegen den falschen Mehltau, gegen Blattläuse, Spinnenmilben und Thripse durch Besprühen;
- 5 - Stärkung der Widerstandskraft von Kohlpflanzen gegen Thripse, Bakterienblatfleckenkrankheit, Adernschwärze, Kohlschwärze, Ringfleckenkrankheit, gegen Insekten, Milben und Nematoden durch Besprühen;
- 10 - Stärkung der Weinrebe unter anderem gegen den Falschen und Echten Mehltau (*Plasmopara viticola* und *Oidium tuckeri*), Anthraknose, Botrytis, Esca, Eutypiose, Grünfäule, Rosafäule, Roten Brenner, Schwarzfäule, Schwarzfleckenkrankheit, Weißfäule, Welke, Blattroll-Krankheit, Essigfäule, Panachure, Reisessigkrankheit, Phytoplasmen, Pierce Disease, Rebschildläuse, Rebläuse oder Traubenwickler durch Besprühen. Insbesondere in diesem
- 15 Bereich kann die Anwendung von Kupfer- und Schwefelpräparaten im ökologischen Weinbau oder von Fungiziden im herkömmlichen Weinbau durch Anwendung dieses Mittels entfallen oder zumindest reduziert werden. Gerade bei der Bekämpfung der Schwarzfäule (Black Rot, *Guignardia bidwellii*), einem Pilz, der seit einigen Jahren Weinanbaugebiete an der Mosel, der Nahe oder am
- 20 Mittelrhein befallen hat, hat sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung als sehr wirkungsvoll erwiesen.

Im Rahmen der Weinherstellung kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch gut zur Desinfektion von Weinfässern verwendet werden und dabei Schwefelpräparate, insbesondere SO₂, ersetzen.

- 25 Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Bekämpfung von *Brettanomyces* (*Brettanomyces bruxellensis*) einsetzen. Hierbei handelt es sich um einen Hefestamm, der in Weinfässern häufig vorkommt und dafür sorgt, dass Weinfässer unnötigerweise frühzeitig entsorgt werden müssen. Ein besonderes Problem stellt *Brettanomyces* bei Rotweinen

dar. Die Stoffwechselprodukte (flüchtige Phenole) bewirken ein Verderben des Geruchs und Geschmacks des Weines („Pferdeschweiß“).

Landwirtschaft:

5 - Hilfe bei der Reinigung von Ställen durch Zerstäubung. Hier werden Bakterien und Pilze, z. B. Schimmelpilze, erfolgreich bekämpft, darüber hinaus wirkt die erfindungsgemäße Zusammensetzung desodorierend, indem sie geruchsbildende Keime abtötet.

10 - Hilfe bei der Fell- und Federpflege von Tieren durch Besprühen. Es kann gegen Pilze (z. B. Haut- oder Schimmelpilze), gegen Bakterien, Viren und Algen eingesetzt werden. Es wirkt bei der Fell- und Federpflege, gegen Milben und Hautpilze und bei der Reinigung und Desinfektion kleiner Wunden. Darüber hinaus wirkt die erfindungsgemäße Zusammensetzung desodorierend, indem es geruchsbildende Keime abtötet.

15 - Hilfe bei der Huf- und Klauenpflege von Tieren durch Auftragen einer Lösung. Es wirkt gegen Mauke und andere Krankheiten, welche die Hufe und Klauen von Tieren befallen.

- Hilfe bei der Pflege von Bienen gegen Milben, Pilze und Bakterien, welche die Biene und den Bienenstock befallen. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird im Bienenstock zerstäubt.

20 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist ferner für die Lederpflege, zur Reinigung und Desinfektion von Rohrleitungen und Schläuchen, insbesondere auch bei medizinischen Geräten und Apparaten, zur Reinigung und Desinfektion von Wassertanks, zur Luft- und Wasserentkeimung, als Oberflächendesinfektionsmittel und zur Schwimmbad- und Whirlpoolentkeimung
25 geeignet.

Die Zusammensetzung kann auch zur Herstellung von Arzneimitteln verwendet werden, beispielsweise für Mittel, die der Reinigung und Desinfektion von

Wunden dienen. Des Weiteren ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung u. a. gegen SARS-Coronavirus, Bacillus anthracis, Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Streptococcus faecalis, Proteus mirabilis, Mycobacterium tuberculosis, Clostridium sporogenes, 5 Candida albicans, Hausstaubmilben, Varroamilben und viele andere Erreger und Parasiten wirksam. Daneben kann es bei Fuß- und Nagelpilz oder gegen Warzen, als Mund-, Zahn- oder Hautpflegemittel eingesetzt werden. Es kann bspw. inhaliert oder auf befallene Stellen aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als Entkeimungsmittel zur 10 Behandlung von Lebensmitteln, insbesondere Obst und Gemüse eingesetzt werden. Hierbei wirkt sie gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, Bakterien, Viren, Algen sowie Eier von Fruchtfliegen und anderen Insekten. Je nach Bedarf können die Lebensmittel mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besprüht oder gewaschen werden. Früchte und Gemüse können auch kurzzeitig 15 in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingetaucht werden. Besonders vorteilhaft ist die Tatsache, dass das Entkeimungsmittel für Menschen und Tiere letztlich unbedenklich und vollständig abbaubar ist, da diese über geeignete Enzyme zur Zersetzung der Percarbonsäuren verfügen und die resultierende Carbonsäure selbst schließlich praktisch ungefährlich ist. Ebenso verhält es sich 20 mit der Verwendung als Pflanzenschutz- oder Pflanzenstärkungsmittel, da die Zusammensetzung zwar Pflanzenschädlinge effektiv bekämpft, die Pflanze selbst jedoch nicht schädigt. Besonders gut läßt sich die Erfindung im Bereich des Weinbaus, etwa zur Behandlung der Weinreben oder auch zur nachträglichen Behandlung der geernteten Weintrauben einsetzen.

25 In geringer Konzentration kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch zur Entkeimung der Raumluft beitragen, um auf diese Weise in der Luft befindliche Schimmelpilze, Bakterien, Viren und Sporen zu bekämpfen. Die entsprechende Lösung kann dabei in Luftbefeuchtern oder Sprühanlagen verwendet werden, die einen Wirkstoffnebel erzeugen, der die Räume rasch und 30 sicher von Keimen befreit. Daneben bewirkt die Verteilung des Wirkstoffes in der Raumluft auch die Bekämpfung unangenehmer Gerüche, beispielsweise von Urin oder Tabak. Die Reinigung der Raumluft spielt insbesondere in solchen Bereichen eine Rolle, an denen viele Menschen zusammen kommen, so dass

sich Krankheiten unter Umständen schnell ausbreiten können. Beispiele hierfür stellen Krankenhäuser, Kaufhäuser, Flughäfen, Bahnhöfe und andere öffentliche Gebäude und Verkehrsmittel dar. Sinnvoll ist der Einsatz insbesondere dort, wo Klimaanlage oder Raumbedufter verwendet werden, da diese durch den hohen Umsatz an Luft für eine rasche Verteilung von in die Luft eingebrachten Keimen sorgen. Die Entkeimung kann in der Weise erfolgen, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung stetig beigemischt wird, oder aber dadurch, dass die Anlage hin und wieder kurzfristig still gelegt wird, um sie mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu entkeimen. Insbesondere bei der Verwendung in Raumbeduftern ist die zuletzt genannte Variante bevorzugt, da auch die verwendeten Duftstoffe von den Percarbonsäuren oxidiert werden können.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als Desinfektionsmittel zur Behandlung von Oberflächen dienen. Dies kann zum einen im medizinischen Bereich geschehen, wo eine Vielzahl von Geräten mit Krankheitserregern in Berührung kommen, bspw. Endoskope oder Operationsbesteck. Zum anderen ist auch die Verwendung im industriellen Bereich möglich, wo die erfindungsgemäße Zusammensetzung etwa in Rohrleitungen zum Einsatz kommen kann, um diese zu desinfizieren. Besondere Bedeutung hat dies im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, z. B. in Brauereien, Mostereien, Wein- und Sektkellereien, bei Obstsaft-, Limonaden- oder Mineralwasserherstellern.

Im Haushalt kann das Mittel in erster Linie als Desinfektionsmittel eingesetzt werden, vorzugsweise im Sanitär- und Küchenbereich. Darüber hinaus ist es zur Entkeimung von Wasser und Wasserbehältern gut geeignet, beispielsweise von Wassertanks in Campingfahrzeugen oder Booten. Ebenso kann es zur Entkeimung von Schwimmbädern oder Whirlpools eingesetzt werden, bei denen die bisher übliche Verwendung von Chlor zur Entkeimung mit nicht unerheblichen Nebenwirkungen verbunden ist.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch zur Hautdesinfektion dienen, was insbesondere im medizinischen Bereich für Ärzte beim Waschen ihrer Hände sinnvoll ist.

5 Daneben betrifft die Erfindung auch die Verwendung einer ethoxylierten, nicht ethoxylierten oder Oxypropyleneinheiten enthaltenden Sorbitanesters zur Stabilisierung einer mindestens eine Percarbonsäure enthaltenden Zusammensetzung.

Beispiel

10 1) In einer Lösung von Benzoesäure und Essigsäure in Polysorbat 20 wird ein Überschuss von Wasserstoffperoxid zusammen mit Methansulfonsäure eingebracht. Bezogen auf die Gesamtzusammensetzung beträgt der Gehalt zu Beginn der Reaktion 20 Gew.-% Polysorbat 20, 25 Gew.-% Benzoesäure, 5 Gew.-% Essigsäure, 38 Gew.-% Wasserstoffperoxid sowie 2 Gew.-%
15 Methansulfonsäure, Rest Wasser. Die Reaktionsmischung wird für ca. drei Wochen intensiv durchmischt, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Schließlich wird die Lösung mit Wasser auf das 10fache Volumen verdünnt.

20 Das Produkt kann als Schimmelpilz-Entferner eingesetzt werden, um Schimmelpilze und Schimmelpilzsporen einfach und sicher zu entfernen. Gleichzeitig werden auch Mykotoxine deaktiviert.

2) Eine andere Zusammensetzung (vor Umsetzung) setzt sich zusammen aus

25 150 g Sorbinsäure
250 g Benzoesäure
100 ml Polysorbat 20 (Tween 20)
1 ml H₂SO₄ (konz)
4 ml H₃PO₄ (konz)

mit H₂O₂ (35 Gew.-%) auffüllen und bei Raumtemperatur suspendieren und rühren. Nach ca. zwei Wochen hat sich das Gleichgewicht ausgebildet.

- Patentansprüche -

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Percarbonsäure,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
5 dass die Zusammensetzung mindestens einen ethoxylierten, nicht ethoxylierten
oder Oxypropyleneinheiten aufweisenden Sorbitanester enthält.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Sorbitanester ein Polysorbat ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
10 dass das Polysorbat Polysorbat 20, 21, 40, 60, 61, 65, 80, 81 oder 85 ist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch
gekennzeichnet, dass die Konzentration des Sorbitanesters 1 bis 50 Gew.-%
beträgt.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Konzentration des Sorbitanesters > 15 Gew.-% beträgt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
dass die Konzentration des Sorbitanesters 16 bis 30 Gew.-%, insbesondere 18
bis 25 Gew.-%, beträgt.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Percarbonsäurekonzentration 0,1 bis 45 Gew.-%
beträgt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Percarbonsäurekonzentration 0,1 bis 20 Gew.-% beträgt.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Percarbonsäurekonzentration 5 bis 15 Gew.-% beträgt.

5 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens zwei Percarbonsäuren enthält.

10 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Perbenzoesäure, Percitronensäure, Peressigsäure, Persorbinsäure, Permalonsäure, Permaleinsäure, Perfumarsäure, Perweinsäure und/oder Perbernsteinsäure enthält.

15 12. Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Perbenzoesäure und Persorbinsäure enthält.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein anorganisches Peroxid, insbesondere Wasserstoffperoxid enthält.

20 14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung die zur Percarbonsäure korrespondierende Carbonsäure enthält.

25 15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Lösemittel, Tenside, Sequestrierungsmittel, pH-Regulatoren, Korrosionsinhibitoren, Persäurestabilisatoren, Komplexbildner, Entschäumungsmittel, Farbstoffe und/oder Duftstoffe enthält.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert 0 bis 6 beträgt.

17. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass eine Carbonsäure oder ein Carbonsäurederivat mit einem anorganischen Peroxid, insbesondere Wasserstoffperoxid, in Gegenwart eines ethoxylierten, nicht ethoxylierten oder Oxypropyleneinheiten aufweisenden Sorbitanesters umgesetzt wird.

10 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in wässriger Lösung erfolgt.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach Beendigung der Umsetzung mit einem Lösemittel, insbesondere Wasser, verdünnt wird.

15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Sorbitanester in einer Konzentration von 16 bis 30 Gew.-%, insbesondere 18 bis 25 Gew.-%, eingesetzt wird.

20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Peroxid in einer Konzentration von 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-% eingesetzt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines sauren Katalysators, insbesondere Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure erfolgt.

25 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung über einen Zeitraum von einem Tag bis sechs Wochen, insbesondere zwei bis vier Wochen erfolgt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Peroxid im Überschuss gegenüber der Carbonsäure/dem Carbonsäurederivat eingesetzt wird.

5 25. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Desinfektionsmittel.

26. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Pflanzenschutz- oder Pflanzenstärkungsmittel.

27. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Entkeimungsmittel.

10 28. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Bakterizid, Fungizid, Insektizid und/oder Pestizid.

15 29. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Arzneimitteln zur Behandlung von bakteriellen oder viralen Infektionskrankheiten, Mykosen, Pedikulosen oder sonstigen Parasitenbefall.

30. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Behandlung von Weinfässern.

20 31. Verwendung eines ethoxylierten, nicht ethoxylierten oder Oxypropyleneinheiten enthaltenden Sorbitanesters zur Stabilisierung einer mindestens eine Percarbonsäure enthaltenden Zusammensetzung.

- Zusammenfassung -