

(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
16. Februar 2006 (16.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/015718 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D06M 13/00 (2006.01) *D06M 23/12* (2006.01)
D06M 15/00 (2006.01) *A61K 8/27* (2006.01)
D06M 11/44 (2006.01) *A61K 8/29* (2006.01)
D06M 11/46 (2006.01)

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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008092

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2005 (26.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 037 752.9 4. August 2004 (04.08.2004) DE

(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).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheinpromenade 1, 40789 Monheim (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MATHIS, Raymond [FR/DE]; Sandstr. 16, 40627 Düsseldorf (DE). SLADEK, Hans-Jürgen [DE/DE]; Hinter Sollbrüggen 2, 47800 Krefeld (DE). FÜLLEBORN, Markus [DE/DE]; Anton-Fahne-Weg 4, 40629 Düsseldorf (DE). EMINI, Shefqet [YU/DE]; Ritastrasse 1, 40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

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

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,

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: FINISHED FIBERS AND TEXTILE CONSTRUCTION

(54) Bezeichnung: AUSGERÜSTETE FASERN UND TEXTILE FLÄCHENGEBILDE

(57) Abstract: The invention relates to fibers and to a textile construction which are characterized in that they are finished with mixtures consisting of: (a) hydrophobic active substances, and; (b) film-forming polymers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Fasern und textile Flächengebilde, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mit Mischungen aus (a) hydrophoben Wirkstoffen und (b) filmbildenden Polymeren ausgerüstet sind.

WO 2006/015718 A1

Ausgerüstete Fasern und textile Flächengebilde

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Textiltechnik und betrifft neue ausgerüstete Fasern und textile Flächengebilde mit verbessertem Tragekomfort, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung von Mischungen aus Wirkstoffen und Bindemitteln zur textilen Ausrüstung.

Stand der Technik

Unter dem Begriff "Tragekomfort" werden gestiegene Anforderungen des Verbrauchers zusammengefasst, der sich nicht mehr allein damit zufrieden geben will, dass die von ihm unmittelbar auf der Haut getragene Wäsche, wie beispielsweise Dessous oder Strumpfhosen weder kratzen noch Hautrötungen verursachen, sondern ganz umgekehrt erwartet, dass sie sich positiv auf den Zustand seiner Haut auswirkt. Dabei kann es sich sowohl darum handeln, Ermüdungserscheinungen abzuwenden, als auch einen frischen Duft zu vermitteln oder Hautrauhigkeiten zu vermeiden. Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, Textilien und abermals insbesondere Damenstrumpfhosen - dies scheint ein besonders attraktives Konsumentenfeld zu sein - mit kosmetischen Wirkstoffen auszurüsten, die beim Tragen auf die Haut übergehen und dort die gewünschten Effekte hervorrufen. Nun liegt es in der Natur der Sache, dass die gewünschten Wirkungen nur dann zustande kommen, wenn der entsprechende Wirkstoff vom Träger auf die Haut übertragen wird, d.h. nach einer mehr oder weniger langen Tragezeit ist auf dem Bekleidungsstück kein Wirkstoff mehr vorhanden. Dies stellt an den Hersteller solcher Produkte gewisse Anforderungen bei der Auswahl der Wirkstoffe, denn unter Abwägung von Leistung, aufbringbarer Menge und nicht zuletzt der damit verbundenen Kosten muss er einen Kompromiss finden, der ein Produkt ermöglicht, dessen Wirkung erlebbar ist und dessen erhöhter Preis auch vom Kunden gezahlt werden kann. Da kosmetische Wirkstoffe, die die gewünschten Wirkungen aufweisen, in aller Regel teuer sind und auch die Ausrüstung der Endprodukte mit zusätzlichen Kosten verbunden ist, ist es für den Hersteller von besonderer Bedeutung, dass es außer durch den Kontakt zwischen ausgerüstetem Endprodukt und der Haut des Trägers nicht zu weiteren unerwünschten Verlusten an Wirkstoffen kommt, da dies dazu führen würde, dass der vom Kunden teuer bezahlte zusätzliche Tragekomfort über eine kürzere Zeit wirksam wird. Eine besonders unerwünschte Form des Wirkstoffverlustes tritt im Zusammenhang mit der Wäsche der so ausgerüsteten Fasern und Textilien auf. Auch wenn sich diese Verluste nicht völlig vermeiden lassen, so liegt es auf der Hand, dass es ein besonderes Anliegen der Her-

steller entsprechender Produkte ist, die Wirkstoffe in solcher Weise auf die Fasern aufzubringen, dass diese nicht ohne weiteres aufgelöst oder mechanisch abgelöst werden.

Eine Lösung für dieses Problem stellt der Einsatz von mikroverkapselten Wirkstoffen dar, die entweder also solche zwischen die Faserfibrillen eingelagert oder mit Hilfe von Bindemittel auf die Fasern aufgebracht werden. Derartige Systeme sind beispielsweise aus den Druckschriften EP 0436729 A1, WO 01/098578 A1, US 6,355,263, DE 2318336 A1 sowie WO 03/093571 (Cognis) bekannt. Von Nachteil ist jedoch, dass die Mikroverkapselung eine zusätzliche Komplexität in das Ausrüstungsverfahren hineinbringt und dieses natürlich auch verteuert. Schwerwiegender ist jedoch, dass sich viele Kapseltypen als nicht ausreichend stabil erweisen und die Wirkstoffe zu früh freisetzen, schlimmstenfalls sogar schon bei der Applikation. Werden statt dessen Verkapselungssysteme verwendet, die besonders beständige Kapseln ergeben, kann es umgekehrt dazu kommen, dass die Freisetzung erst nach längerer mechanischer Belastung erfolgt und der Verbraucher den erwarteten Wellness-Effekt nicht unmittelbar wahrnehmen kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, Fasern und Textilien in solcher Weise mit geeigneten Wirkstoffen auszurüsten, dass diese mit möglichst geringem Aufwand aufgebracht werden können, schon beim ersten Tragen allmählich freigesetzt und nach 5 Waschzyklen noch wenigstens zu wenigstens 20 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Ausgangsmenge – auf den Fasern oder Textilien vorhanden sind.

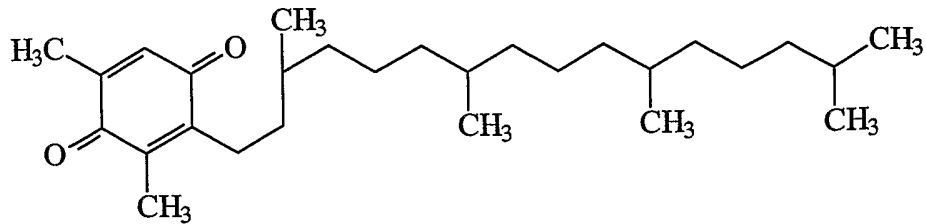
Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Fasern und textile Flächengebilde, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mit Mischungen aus

- (a) hydrophoben Wirkstoffen und
- (b) filmbildenden Polymeren

ausgerüstet sind.

Entgegen dem allgemeinen technischen Vorurteil, dass sich Wirkstoffe nur dann mit einiger Dauer auf Fasern und Textilien aufbringen lassen, wenn man diese zuvor mikroverkapselt, wurde überraschenderweise gefunden, dass sich hydrophobe Wirkstoffe auch ohne Verkapselung applizieren lassen, wenn man diese in solchen polymeren Bindemitteln feinverteilt, die über filmbildende Eigenschaften verfügen. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, dass bei diesem sogenannten „*composite finishing*“ in Abhängigkeit der Natur des Bindemittels und des Wirkstoffs auch nach 5 bis 10 Wäschen noch in der Regel 10 bis 50

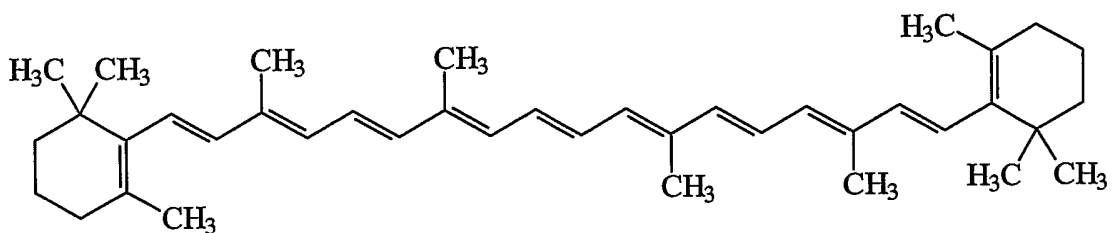


α -Tocopherol und α -Tocopherolchinon

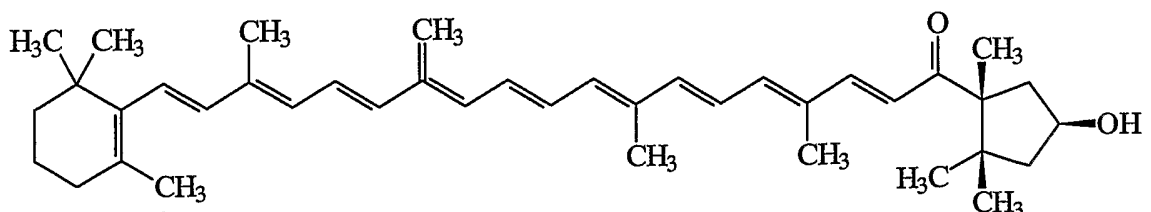
Daneben kommen auch Tocopherolchinone und -hydrochinone sowie die Ester der Chinone mit Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure oder Palmitinsäure in Frage. Der Einsatz von α -Tocopherol, Tocopherolacetat und Tocopherolpalmitat sowie deren Gemische ist bevorzugt.

- Carotinverbindungen

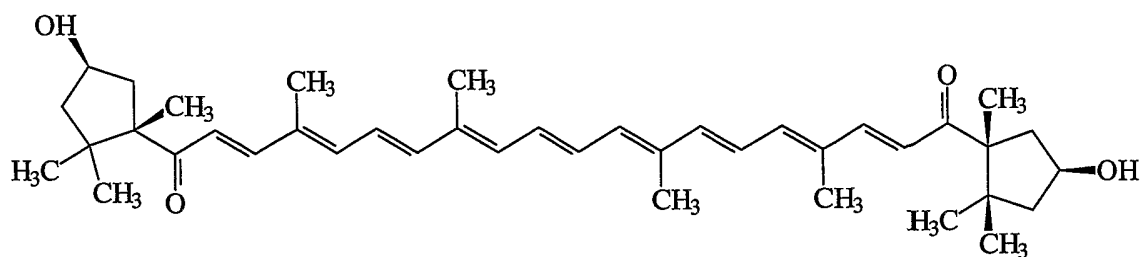
Unter Carotinverbindungen, sind im wesentlichen Carotine und Carotinoide zu verstehen. Carotine stellen eine Gruppe von 11- bis 12fach ungesättigten Triterpenen dar. Von besonderer Bedeutung sind die drei isomeren α -, β - und γ -Carotine, die alle über das gleiche Grundgerüst mit 9 konjugierten Doppelbindungen, 8 Methylverzweigungen (einschließlich möglicher Ringstrukturen) und einer β -Ionon-Ringstruktur an einem Molekülende verfügen und ursprünglich als einheitlicher Naturstoff angesehen worden waren. Nachstehend sind eine Reihe von Carotinverbindungen abgebildet, die als Komponente (b) in Frage kommen, ohne dass es sich um eine abschließende Aufzählung handelt.



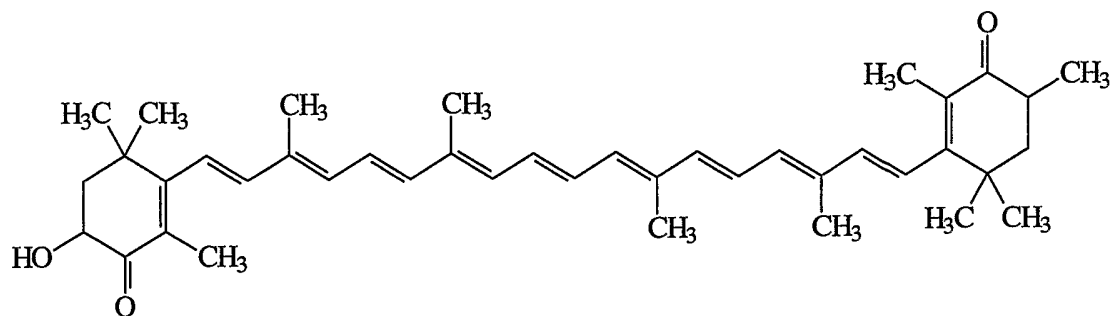
Beta Carotin



Capsanthin



Capsorubin



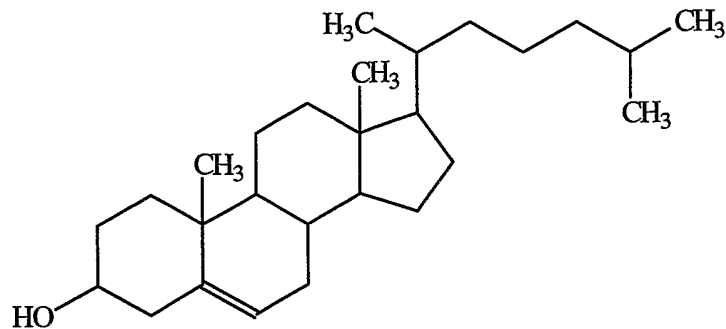
Astaxanthin

Neben den bereits genannten Isomeren kommen auch das δ -, ϵ - und ζ -Carotin (Lycopin) in Betracht, wobei freilich das β -Carotin (Provitamin A) wegen seiner hohen Verbreitung von besonderer Bedeutung ist; im Organismus wird es enzymatisch in zwei Moleküle Retinal gespalten. Unter Carotinoiden versteht man sauerstoffhaltige Derivate der Carotine, die auch als Xanthophylle bezeichnet werden, und deren Grundgerüst aus 8 Isopreneinheiten (Tetraterpene) bestehen. Man kann sich die Carotinoide aus zwei C_{20} -Isoprenopiden derart zusammengesetzt denken, dass die beiden mittleren Methylgruppen in 1,6-Stellung zueinander stehen. Typische Beispiele sind das (3R,6'R)- β - ϵ -Carotin-3,3'-diol (Lutein), (3R,3'S,5'R)-3,3'-Dihydroxy- β , κ -carotin-6-on (Capsanthin), das 9'-cis-6,6'-Diapocarotindisäure-6'-methylester (Bixin), (3S,3'S,5R,5'R)-3,3'-Dihydroxy- κ , κ -carotin-6,6'-dion (Capsorubin) oder das 3S,3'S)-3,3'-Dihydroxy- β , β '-carotin-4,4'-dion (Astaxanthin). Neben den Carotinen und Carotinoiden sollen unter dem Begriff Carotinverbindungen auch deren Spaltprodukte wie beispielsweise 3,7-Dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-2,4,6,8-nonatetraen-1-ol (Retinol, Vitamin A1) und 3,7-Dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-2,4,6,8-nonatetraenal (Retinal, Vitamin A1-Aldehyd) verstanden werden.

- Sterole

Sterole – die auch als Sterine bezeichnet werden – stellen Steroide dar, die über eine Hydroxylgruppe verfügen, die an das C-3-Atom gebunden ist. Üblicherweise besitzen

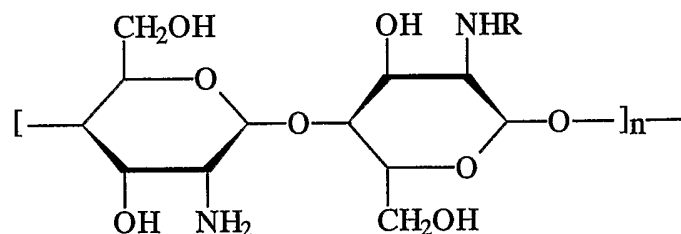
Sterole 27 bis 30 Kohlenstoffatome und eine Doppelbindung, die sich in 5/6-Stellung befindet. Die Hydrierung der Doppelbindung führt zu Sterolen, die vielfach als Stanole bezeichnet werden und die ebenfalls von dieser Erfindung umfasst werden. Die Abbildung zeigt die Struktur des bekanntesten Sterols, des Cholesterols, welches zur Gruppe der Zoosterolen zählt.



Aufgrund ihrer überlegenen physiologischen Eigenschaften ist der Einsatz von pflanzlichen Sterolen, den sogenannten Phytosterolen bevorzugt. Beispiele hierfür sind Ergosterole, Stigmasterole sowie insbesondere Sitosterole sowie deren Hydrierprodukte die Sitostanole. Ebenfalls von der vorliegenden Erfindung mitumfasst werden die Sterolester, vor allem die Kondensationsprodukte der genannten Sterole mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen und bis zu 6 Doppelbindungen.

- Chitosane

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen

Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen und/oder eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% besitzen.

- Kosmetische Öle und Ölkörper

Als kosmetische Öle und Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylsteat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C₁₈-C₃₈-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen

und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, wie z.B. Dicaprylyl Carbonate (Cetiol® CC), Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z.B. Dicaprylyl Ether (Cetiol® OE), Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethiconen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

- Nanoisierte anorganische Stoffe und Mineralien

Unter dem Begriff „Nanoteilchen“ versteht der Fachmann Teilchen, die im Zuge geeigneter Herstellverfahren über mittlere Teilchengrößen von 0,01 bis 0,1 µm verfügen. Ein solches Verfahren zur Herstellung von Nanoteilchen durch rasche Entspannung von überkritischen Lösungen (**Rapid Expansion of Supercritical Solutions RESS**) ist beispielsweise aus dem Aufsatz von S.Chihlar, M.Türk und K.Schaber in **Proceedings World Congress on Particle Technology 3, Brighton, 1998** bekannt. Um zu verhindern, dass die Nanoteilchen wieder zusammenbacken, empfiehlt es sich, die Ausgangsstoffe in Gegenwart geeigneter Schutzkolloide oder Emulgatoren zu lösen und/oder die kritischen Lösungen in wässrige und/oder alkoholische Lösungen der Schutzkolloide bzw. Emulgatoren oder aber in kosmetische Öle zu entspannen, welche ihrerseits wieder gelöste Emulgatoren und/oder Schutzkolloide enthalten können. Geeignete Schutzkolloide sind dabei z.B. Gelatine, Casein, Chitosan, Gummi arabicum, Lysalbinsäure, Stärke sowie Polymere, wie etwa Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyalkylenglycole und Polyacrylate.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung der nanoskaligen Teilchen bietet die **Evaporationstechnik**. Hierbei werden die Ausgangsstoffe zunächst in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z.B. Alkane, pflanzliche Öle, Ether, Ester, Ketone, Acetale und dergleichen) gelöst. Anschließend werden die Lösungen derart in Wasser oder einem anderen Nicht-Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer darin gelösten oberflächenaktiven Verbindung gegeben, dass es durch die Homogenisierung der beiden nicht miteinander mischbaren Lösungsmittel zu einer Ausfällung der Nanoteilchen kommt, wobei das organische Lösungsmittel vorzugsweise verdampft. Anstelle einer wässrigen Lösung können auch O/W-Emulsionen bzw. O/W-Mikroemulsionen eingesetzt werden. Als oberflächenaktive Verbindungen können die bereits eingangs erläuterten Emulgatoren und Schutzkolloide verwendet werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Nanoteilchen besteht in dem sogenannten **GAS-Verfahren** (Gas Anti Solvent Recrystallization). Das Verfahren nutzt ein hochkomprimiertes Gas oder überkritisches Fluid (z.B. Kohlendioxid) als Nicht-Lösungsmittel zur Kristallisation von gelösten Stoffen. Die verdichtete Gasphase wird in die Primärlösung der Ausgangsstoffe eingeleitet und dort absorbiert, wodurch sich das Flüssigkeitsvolumen vergrößert, die Löslichkeit abnimmt und feinteilige Partikel aus-geschieden werden.

Ähnlich geeignet ist das **PCA-Verfahren** (Precipitation with a Compressed Fluid Anti-Solvent). Hier wird die Primärlösung der Ausgangsstoffe in ein überkritisches Fluid eingeleitet, wobei sich feinstverteilte Tröpfchen bilden, in denen Diffusionsvorgänge ablaufen, so dass eine Ausfällung feinsten Partikel erfolgt.

Beim **PGSS-Verfahren** (Particles from Gas Saturated Solutions) werden die Ausgangsstoffe durch Aufpressen von Gas (z.B. Kohlendioxid oder Propan) aufgeschmolzen. Druck und Temperatur erreichen nahe- oder überkritische Bedingungen. Die Gasphase löst sich im Feststoff und bewirkt eine Absenkung der Schmelztemperatur, der Viskosität und der Oberflächenspannung. Bei der Expansion durch eine Düse kommt es durch Abkühlungseffekte zur Bildung feinsten Teilchen.

Ein weitere Möglichkeit zur Herstellung der Nanoteilchen bieten das **GPC- bzw. PVS Verfahren** (Gas Phase Condensation; Physical Vapor Synthesis), bei welchem mit Plasma verdampfte Metalle mit Sauerstoff oxidiert werden und dann kontrolliert kondensiert werden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den Wirkstoffen vorzugsweise um nanoisiertes Zinkoxid, welches gegenüber dem herkömmlichen Zinkoxid über eine überraschend höhere Wirksamkeit gegenüber Neurodermitis verfügt. Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen daher die Verwendung von gegebenenfalls mikroverkapseltem nanoisiertem Zinkoxid zur Ausrüstung von Fasern und Textilien sowie zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen. Üblicherweise weisen die Zinkoxid-Nanoteilchen mittlere Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 0,2 μm auf. In Frage kommen auch Titandioxid und andere Nano-Metalloxide sowie Nano-Mischoxide wie ITO und ATO

Unter dem Gesichtspunkt des umfangreichsten Wirkungsprofils ist der Einsatz der folgenden Wirkstoffe besonders bevorzugt,

- Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat
- β -Carotin, Retinol

- Jojobaöl,
- Pflanzliche Triglyceride wie Kokosöl, Palmöl, Aprikosenkernöl oder Haselnussöl.
- Ätherische Öle
- Squalan,
- Chitosan,
- Menthol,
- pflanzliche oder tierische (Seide) Proteine und deren Hydrolyseprodukte,
- N,N-diethyl-3-methyl-benzamide (DEET) und
- nanoisiertes Zinkoxid oder Titandioxid,

da diese – alleine oder in Kombination -

- zum Gleichgewicht der cutanen Hydrolipidschicht beitragen,
- dem Wasserverlust und damit der Faltenbildung vorbeugen,
- die Haut erfrischen und Ermüdungserscheinungen entgegenwirken,
- der Haut ein weiches und elastisches Gefühl verleihen,
- die Hautdrainage, die Zufuhr von Nährstoffen und die Blutzirkulation verbessern,
- gegen oxidativen Stress, Umweltgifte, Hautalterung und freie Radikale wirken,
- den durch Wasser und Sonne bewirkten Verlust an Fetten ausgleichen,
- gegen Zellulite wirken
- die Wasserbeständigkeit von UV-Filtern verbessern,
- die Bräunung beschleunigen bzw. länger erhalten,
- Insekten abstoßen oder töten und schließlich zudem auch
- antimikrobielle, antiinflammatorische und antineurodermitische Eigenschaften besitzen.

Der Anteil der Wirkstoffe an den ausgerüsteten Fasern und Textilien kann – bezogen auf Aktivsubstanz – 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,25 bis 7,5 und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% betragen.

Bindemittel

Die im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden polymeren, filmbildenden Bindemittel können ausgewählt sein aus der Gruppe, die gebildet wird von

- Polyurethanen
- Polyethylvinylacetaten,
- polymeren Melaminverbindungen,
- polymeren Glyoxalverbindungen,

- polymeren Siliconverbindungen,
- epichlorhydrinvernetzten Polyamidoaminen,
- Poly(meth)acrylaten und
- polymeren Fluorkohlenwasserstoffen.

- Polyurethane und Polyvinylacetate

Geeignete Polyurethane (PU) und Polyethylvinylacetate (EVA) stellen die im Handel erhältlichen Produkte aus der Reihe Stabiflex[®] bzw. Stabicryl[®] der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG.

- Polymere Melaminverbindungen

Melamin (synonym : 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) entsteht üblicherweise durch Trimerisierung von Dicyandiamid oder durch Cyclisierung von Harnstoff unter Abspaltung von Kohlendioxid und Ammoniak. Im Sinne der Erfindung werden unter Melaminen oligomere oder polymere Kondensationsprodukte des Melamins mit Formaldehyd, Harnstoff, Phenol oder deren Gemischen verstanden.

- Polymere Glyoxalverbindungen

Glyoxal (synonym : Oxaldehyd, Ethandial) entsteht bei der Dampfphasenoxidation von Ethylenglycol mit Luft in Gegenwart von Silberkatalysatoren. Im Sinne der Erfindung werden unter Glyoxalen die Eigenkondensationsprodukte des Glyoxals ("Polyglyoxale") verstanden.

- Polymere Siliconverbindungen

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenyl-polysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur vorzugsweise fest oder harzförmig vorliegen. Weiterhin geeignet sind Dimethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Aminosiloxanen, z.B. Cognis 3001 der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG. Deren weiteren Vernetzung mit H-Siloxanen,

z.B. Cognis 3002 der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG. kann die Leistung als Bindemittel noch weiter steigern.

- Epichlorhydrinvernetzte Polyamidoamine

Epichlorhydrinvernetzte Polyamidoamine, die auch als „Fibrabones“ oder „Wet strength resins“ bezeichnet werden, sind aus der Textil- und Papiertechnologie hinreichend bekannt. Zu ihrer Herstellung geht man vorzugsweise von zwei Verfahren aus:

- i) Polyaminoamide werden (a) zunächst mit einer Menge von 5 bis 30 Mol-% - bezogen auf den zur Quaternierung zur Verfügung stehenden Stickstoff - eines Quaternierungsmittels umgesetzt, und (b) anschließend die resultierenden quaternierten Polyaminoamide mit einer dem Gehalt an nicht quaterniertem Stickstoff entsprechenden molaren Menge Epichlorhydrin vernetzt, oder
- ii) Polyaminoamide werden (a) zunächst bei 10 bis 35°C mit einer Menge von 5 bis 40 Mol-% - bezogen auf den für die Vernetzung zur Verfügung stehenden Stickstoff - Epichlorhydrin umgesetzt, und (b) das Zwischenprodukt auf einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 11 einstellt und bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 45°C mit einer weiteren Menge Epichlorhydrin vernetzt, so dass das molare Einsatzverhältnis in Summe 90 bis 125 Mol-% - bezogen auf den für die Vernetzung zur Verfügung stehenden Stickstoff - beträgt.

- Poly(meth)acrylate

Unter dem Begriff Poly(meth)acrylate sind Homo- und Copolymerisationsprodukte der Acrylsäure, Methacrylsäure sowie gegebenenfalls deren Ester, speziell deren Ester mit niederen Alkoholen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol, den isomeren Butanolen, Cyclohexanol und dergleichen zu verstehen, welche in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch radikalische Polymerisation unter UV-Bestrahlung erhalten werden. Typischerweise liegt das mittlere Molekulargewicht der Polymeren zwischen 100 und 10.000, vorzugsweise bei 200 und 5.000 und insbesondere 400 bis 2.000 Dalton.

Üblicherweise werden die Bindemittel – bezogen auf Aktivsubstanz – in Mengen von 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% auf die Fasern aufgebracht.

Mikrokapseln

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Fasern und Textilien sowohl mit hydrophoben unverkapselten Wirkstoffen als auch beliebigen anderen verkapselten Wirkstoffen unter Verwendung der genannten Bindemittel ausgerüstet. Auf diese Weise kombiniert man die Vorteile beider Wirkmechanismen und gleicht deren Nachteile aus : die unverkapselten Wirkstoffe wirken unmittelbar, d.h. schon beim ersten Tragen und vermitteln dem Verbraucher den gewünschten Wellnesseffekt, der Gehalt nimmt aber nach der zehnten Wäsche rasch ab, während die mikroverkapselten Wirkstoffe, zumal dann, wenn ausgesprochen beständige Kapselsysteme verwendet werden, dann erst beginnen, ihre aktiven Prinzipien freizusetzen.

Unter den Begriffen "Mikrokapsel" oder „Nanokapsel“ werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,0001 bis etwa 5 und vorzugsweise 0,005 bis 0,5 mm verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden geschmolzene Wachse in einer Matrix aufgenommen („microsponge“), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Nach einem dritten Verfahren werden Partikel abwechselnd mit Polyelektrolyten unterschiedlicher Ladung beschichtet („layer-by-layer“-Verfahren). Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi Arabicum, Agar-Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteinhydrolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Beispiele für Mikrokapselformen des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) : *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapsules* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide) sowie *Primaspheres* und *Primasponges* (Chitosan, Alginate) und *Primasys* (Phospholipide). Chitosanmikrokapselformen und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patentanmeldungen der Patentanmelderin [WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929].

Zur Herstellung der Mikrokapselformen stellt man beispielsweise eine 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%ige wässrige Lösung des Gelbildners, vorzugsweise des Agar-Agars her und erhitzt diese unter Rückfluss. In der Siedehitze, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, wird eine zweite wässrige Lösung zugegeben, welche das Kationpolymer, vorzugsweise das Chitosan in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-% und den Wirkstoffen in Mengen von 0,1 bis 25 und insbesondere 0,25 bis 10 Gew.-% enthält; diese Mischung wird als Matrix bezeichnet. Die Beladung der Mikrokapselformen mit Wirkstoffen kann daher ebenfalls 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Kapselgewicht betragen. Falls gewünscht, können zu diesem Zeitpunkt zur Viskositätseinstellung auch wasserunlösliche Bestandteile, beispielsweise anorganische Pigmente zugegeben werden, wobei man diese in der Regel in Form von wässrigen oder wässrig/alkoholischen Dispersionen zusetzt. Zur Emulgierung bzw. Dispergierung der Wirkstoffe kann es ferner von Nutzen sein, der Matrix Emulgatoren und/oder Lösungsvermittler hinzuzugeben. Nach der Herstellung der Matrix aus Gelbildner, Kationpolymer und Wirkstoffen kann die Matrix optional in einer Ölphase unter starker Scherung sehr fein dispergiert werden, um bei der nachfolgenden Verkapselung möglichst kleine Teilchen herzustellen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Matrix auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 60 °C zu erwärmen, während man die Ölphase auf 10 bis 20 °C kühlt. Im letzten, nun wieder obligatorischen Schritt erfolgt dann die eigentliche Verkapselung, d.h. die Ausbildung der Hüllmembran durch Inkontaktbringen des Kationpolymers in der Matrix mit den anionischen Polymeren. Hierzu empfiehlt es sich, die gegebenenfalls in der Ölphase dispergierte Matrix bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 60 °C mit einer wässrigen, etwa 1 bis 50 und vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%ige wässrigen Lösung des Anionpolymers zu behandeln und dabei - falls erforderlich - gleichzeitig oder nachträglich die Ölphase zu entfernen. Die dabei resultierenden wässrigen Zubereitungen weisen in der Regel einen Mikrokapselformengehalt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% auf. In manchen Fällen kann es dabei von Vorteil sein, wenn die Lösung der Polymeren weitere Inhaltsstoffe, beispielsweise Emulgatoren oder Konservierungsmittel enthält. Nach Filtration werden Mikrokapselformen erhalten,

welche im Mittel einen Durchmesser im Bereich von vorzugsweise etwa 0,01 bis 1 mm aufweisen. Es empfiehlt sich, die Kapseln zu sieben, um eine möglichst gleichmäßige Größenverteilung sicherzustellen. Die so erhaltenen Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Alternativ kann man die Anionpolymere auch zur Herstellung der Matrix einsetzen und die Verkapselung mit den Kationpolymeren, speziell den Chitosanen durchführen.

Alternativ kann die Verkapselung auch unter ausschließlicher Verwendung von Kationpolymeren erfolgen, wobei man sich deren Eigenschaft zu Nutze macht, bei pH-Werten oberhalb des pKs-Wertes zu koagulieren.

In einem zweiten alternativen Verfahren wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln zunächst eine O/W-Emulsion zubereitet, welche neben dem Ölkörper, Wasser und den Wirkstoffen eine wirksame Menge Emulgator enthält. Zur Herstellung der Matrix wird diese Zubereitung unter starkem Rühren mit einer entsprechenden Menge einer wässrigen Anionpolymerlösung versetzt. Die Membranbildung erfolgt durch Zugabe der Chitosanlösung. Der gesamte Vorgang findet vorzugsweise im schwach sauren Bereich bei pH = 3 bis 4 statt. Falls erforderlich erfolgt die pH-Einstellung durch Zugabe von Mineralsäure. Nach der Membranbildung wird der pH-Wert auf 5 bis 6 angehoben, beispielsweise durch Zugabe von Triethanolamin oder einer anderen Base. Hierbei kommt es zu einem Anstieg der Viskosität, die durch Zugabe von weiteren Verdickungsmitteln, wie z.B. Polysacchariden, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginaten und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, höhermolekularen Polyethylenglycolmono- und -diestern von Fettsäuren, Polyacrylaten, Polyacrylamiden und dergleichen noch unterstützt werden kann. Abschließend werden die Mikrokapseln von der wässrigen Phase beispielsweise durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt.

In einem dritten alternativen Verfahren erfolgt die Bildung der Mikrokapseln um einen vorzugsweise festen, beispielsweise kristallinen Kern, indem dieser schichtweise mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten eingehüllt wird. In diesem Zusammenhang sei auf das Europäische Patent **EP 1064088 B1** (Max-Planck Gesellschaft) verwiesen.

Weitere Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln auf Basis PVMMA sind in den beiden Druckschriften **DE 3512565 A1** (BASF) und **US 4,089,802** (NCR Corp.) beschrieben. Dabei werden beispielsweise wässrige Polyacrylatlösungen mit Paraffinen gemischt und mit einem Vorkondensat aus Melamin und Formaldehyd versetzt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die Zubereitungen aus hydrophoben Wirkstoffen und filmbildenden Polymeren dienen dazu, Fasern und alle Arten von textilen Flächengebilden, also sowohl Fertig- wie auch Halbfertigprodukte während des Herstellprozesses oder aber auch nach dessen Abschluss auszurüsten, um auf diese Weise den Tragekomfort auf der Haut zu verbessern. Die Auswahl der Materialien, aus denen die Fasern oder die Textilien bestehen, ist dabei weitestgehend unkritisch. So kommen alle gängigen natürlichen und synthetischen Materialien sowie deren Gemische in Betracht, insbesondere aber Baumwolle, Polyamide, Polyester, Viskose, Modal, Polyamid/Elastan, Baumwolle/Elastan und Baumwolle/Polyester. Ebenso unkritisch ist die Auswahl der Textilien, wobei es natürlich nahe liegt solche Produkte auszurüsten, die in unmittelbarem Kontakt mit der Haut stehen, also insbesondere Unterwäsche, Bademode, Nachtwäsche, Strümpfe und Strumpfhosen.

Applikationsverfahren

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein erstes Verfahren zur Ausrüstung von Fasern oder textilen Flächengebilden, bei dem man die Substrate mit wässrigen Zubereitungen enthaltend die hydrophoben Wirkstoffe und die filmbildenden Polymeren sowie gegebenenfalls weitere mikroverkapselte Wirkstoffe und Emulgatoren imprägniert. Die Imprägnierung der Fasern oder Textilien erfolgt im sogenannten Ausziehverfahren. Das kann in einer handelsüblichen Waschmaschine oder in einem in der Textilindustrie üblichen Färbeapparat durchgeführt werden.

Alternativ betrifft ein anderer Gegenstand der Erfindung ein zweites Verfahren zur Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden, bei dem man die wässrigen Zubereitungen enthaltend die hydrophoben Wirkstoffe und die filmbildenden Polymeren sowie gegebenenfalls weitere mikroverkapselte Wirkstoffe und Emulgatoren zwangsappliziert. Hierbei werden die auszurüstenden Stoffe durch ein die mikroverkapselten Wirkstoffe und die Bindemittel enthaltendes Tauchbad gezogen, wobei die Applikation dann über eine Presse unter Druck durchgeführt wird. Man spricht hierbei von einer Foulardapplikation.

Üblicherweise beträgt die Anwendungskonzentration der Wirkstoffe 0,5 bis 15 und vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Flotte bzw. das Tauchbad. Im Fall der Imprägnierung werden im allgemeinen niedrigere Konzentrationen benötigt als bei der Zwangsapplikation um gleiche Beladungen der Fasern bzw. textilen Flächengebilden mit den Wirkstoffen zu erreichen.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Gemischen, enthaltend

- (a) hydrophobe Wirkstoffe und
- (b) filmbildende Wirkstoffe sowie gegebenenfalls
- (c) weitere mikroverkapselte Wirkstoffe

zur Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.

Beispiele

Beispiel 1

Eine Wirkstoffmischung aus *Monoï de Tahiti* (raffiniertes Kokosöl mit Wirksubstanzen der Tiare-Blume) und Vitamin E im Gewichtsverhältnis 9 : 1 wurde mit verschiedenen polymeren Bindemitteln (Stabiflex : Polyurethan, Cognis 3001, 3002 = Polysiloxane) gemischt und durch Zwangsapplikation auf Baumwollgewebe aufgebracht. Jeweils bezogen auf Aktivstoff und Fasergewicht betrug die Einsatzmenge der Wirkstoffe 1 Gew.-%, die der Bindemittel 3 Gew.-%. Alle Gewebemuster wurden 2 min bei 140°C getrocknet. Das Baumwollgewebe wurde insgesamt 10mal in einer konventionellen Waschmaschine bei 40°C gewaschen und nach verschiedenen Waschzyklen die verbliebene Menge Wirkstoff auf den Fasern bestimmt. Die Ergebnisse (gerundete Mittelwerte aus jeweils drei Versuchsreihen) sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1
Waschversuche

Monoï [%]	Bindemittel	
	Stabiflex® Ni (PU)	Cognis 3001/Cognis 3002 (95/5)
ungewaschen	100	100
nach 1 Wäsche	76	90
nach 5 Wäschen	50	78
nach 10 Wäschen	39	54
Vitamin E [%]	Bindemittel	
	Stabiflex® Ni (PU)	Cognis 3001/Cognis 3002 (95/5)
ungewaschen	100	100
nach 1 Wäsche	98	90
nach 5 Wäschen	79	68
nach 10 Wäschen	65	55

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch an Stelle von Baumwolle ein Mischgewebe aus Polyamid und Lycra (90:10) verwendet. Die Ergebnisse (Gerundete Mittelwerte aus jeweils drei Versuchsreihen) sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2
Waschversuche

Vitamin E [%]	Bindemittel	
	Stabiflex [®] NI (PU)	Cognis 3001/Cognis 3002 (95/5)
ungewaschen	100	100
nach 1 Wäsche	75	89
nach 5 Wäschen	66	77
nach 10 Wäschen	53	69

Beispiel 3

Ein technisches Sterolgemisch (Generol[®] R, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) wurde mit verschiedenen polymeren Bindemitteln gemischt und durch Zwangsapplikation auf ein Polyamid/Lycra-Mischgewebe aufgebracht. Jeweils bezogen auf Aktivstoff und Fasergewicht betrug die Einsatzmenge der Sterole 1 Gew.-%, die der Bindemittel 3 Gew.-%. Alle Gewebemuster wurden 2 min bei 140°C getrocknet. Das Gewebe wurde insgesamt 10mal in einer konventionellen Waschmaschine bei 40 °C gewaschen und nach verschiedenen Waschzyklen die verbliebene Sterolmenge auf den Fasern bestimmt. Die Ergebnisse (Mittelwerte aus jeweils drei Versuchsreihen) sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3
Waschversuche

Sterole [%]	Bindemittel	
	Stabiflex [®] NI (PU)	Stabicryl [®] 1009 (EVA)
ungewaschen	100	100
nach 1 Wäsche	95	82
nach 5 Wäschen	83	69
nach 10 Wäschen	66	58

Beispiele 4 bis 9

Zur Herstellung der nanoskaligen Metalloxide (**Beispiele 4 bis 8**) wurde zunächst Kohlendioxid einem Reservoir mit einem konstanten Druck von 60 bar entnommen und über eine Kolonne mit einer Aktivkohle- und einer Molekularsieb-Packung gereinigt. Nach der Verflüssigung wurde das CO₂ mit Hilfe einer Diaphragma-Pumpe bei einer konstanten Fördermenge von 3,5 l/h auf den gewünschten überkritischen Druck p verdichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel in einem Vorheizer auf die erforderliche Temperatur T1 gebracht und in eine Extraktionskolonne (Stahl, 400 ml) geleitet, welche mit den Metallseifen beladen war. Die resultierende überkritische, d.h. fluide Mischung wurde über eine lasergezogene Düse (Länge 830 µm, Durchmesser 45 µm) bei einer Temperatur T2 in eine Plexiglas Expansionskammer versprüht, die eine 4 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Emulgators bzw. Schutzkolloids enthielt. Das fluide Medium verdampfte und zurück blieben die im Schutzkolloid eingeschlossenen, dispergierten Nanopartikel. Zur Herstellung der Nanoteilchen gemäß **Beispiel 9** wurde eine 1 Gew.-%ige Dispersion von Zinkoxid unter starkem Rühren bei 40°C und einem verminderten Druck von 40 mbar in eine 4 Gew.-% wässrige Lösung von Coco Glucosides getropft. Das verdampfende Lösungsmittel wurde in einer Kühlfalle kondensiert, während die Dispersion mit den Nanopartikeln zurückblieb. Die Verfahrensbedingungen und der mittlere Partikelgrößenbereich (photometrisch nach der 3-WEM-Methode bestimmt) sind in der nachfolgenden Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4
Nano-Metalloxide

Bsp.	Metalloxide	Lsgm.	p bar	T1 °C	T2 °C	Emulgator/ Schutzkolloid	PGB nm
4	Zinkoxid	CO ₂	200	80	175	Polyvinylalkohol	60-120
5	Zinkoxid	CO ₂	180	70	160	Polyethylenglycol (M=400)	75-120
6	Zinkoxid	CO ₂	200	85	180	Polyvinylalkohol	75-130
7	Titandioxid	CO ₂	200	85	175	Polyvinylalkohol	60-140
8	Titandioxid	CO ₂	200	85	175	Coco Glucosides	55-140
9	Zinkoxid	-	-	-	-	Coco Glucosides	60-130

Beispiel 10

Wäßrig dispergiertes nanoisiertes Zinkoxid (Teilchendurchmesser 0,1-0,2 μm) wurde mit verschiedenen polymeren Bindemitteln gemischt und durch Zwangsapplikation auf ein Polyamid/Lycra-Mischgewebe aufgebracht. Jeweils bezogen auf Aktivstoff und Fasergewicht betrug die Einsatzmenge Zinkoxid 1 Gew.-%, die der Bindemittel 1 Gew.-%. Alle Gewebemuster wurden 2 min bei 140°C getrocknet. Danach wurden sie insgesamt 10mal in einer konventionellen Waschmaschine bei 40 °C gewaschen und nach verschiedenen Waschzyklen die verbliebene Zinkoxidmenge auf den Fasern bestimmt. Die Ergebnisse (Mittelwerte aus jeweils drei Versuchsreihen) sind in Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabelle 5
Waschversuche

Nano-ZnO [%]	Bindemittel	
	Stabiflex® NI (Polyurethan)	Cognis 3001/Cognis 3002 (95/5)
ungewaschen	100	100
nach 1 Wäsche	31	68
nach 5 Wäschen	9	35
nach 10 Wäschen	6	29

Beispiel 11

Eine unverkapseltes Vitamin E und mikroverkapseltes Vitamin E (Primaspheres, Cognis Iberia S.L.) wurde gemeinsam mit verschiedenen polymeren Bindemitteln gemischt und durch Zwangsapplikation auf Baumwollgewebe aufgebracht. Jeweils bezogen auf Aktivstoff und Fasergewicht betrug die Einsatzmenge der Wirkstoffe 1 Gew.-%, die der Bindemittel 3 Gew.-%. Das Baumwollgewebe wurde insgesamt 10mal in einer konventionellen Waschmaschine bei 40°C gewaschen und nach verschiedenen Waschzyklen die verbliebene Menge Wirkstoff auf den Fasern bestimmt. Die Ergebnisse (Mittelwerte aus jeweils drei Versuchsreihen) sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

Tabelle 6
Waschversuche

Vitamin E[%]	Bindemittel	
	Stabiflex® NI (PU)	Cognis 3001/Cognis 3002 (95/5)
ungewaschen	100	100
nach 1 Wäsche	82	89
nach 5 Wäschen	61	70
nach 10 Wäschen	45	52

Ansprüche

1. Fasern und textile Flächengebilde, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mit Mischungen aus
 - (a) hydrophoben Wirkstoffen und
 - (b) filmbildenden Polymerenausgerüstet sind.
2. Fasern und textile Flächengebilde nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mit Wirkstoffen ausgerüstet sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Tocopherole, Carotinverbindungen, Sterolen, , Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukten, β -Glucanen, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramiden, Pseudoceramiden, Chitosan, Menthol, kosmetischen Ölen und Ölkörpern, ätherische Öle, pflanzlichen Proteinen und deren Hydrolyseprodukten, Pflanzenextrakten, Vitaminkomplexen, Insektenrepellentien, nanoisierten anorganischen Stoffen und Mineralien sowie deren Gemischen.
3. Fasern und textile Flächengebilde nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie die Wirkstoffe – bezogen auf Aktivsubstanz – in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten.
4. Fasern und textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mit Bindemitteln ausgerüstet sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polyurethanen, Polyvinylacetaten, polymeren Melaminverbindungen, polymeren Glyoxalverbindungen, polymeren Siliconverbindungen, epichlorhydrinvernetzten Polyamidoaminen, Poly(meth)acrylaten und polymeren Fluorkohlenwasserstoffen sowie deren Gemischen .
5. Fasern und textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie die Bindemittel – bezogen auf Aktivsubstanz - in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-% enthalten.
6. Fasern und textile Flächengebilde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mischungen, mit denen sie ausgerüstet werden weiterhin als Komponente (c) mikroverkapselte Wirkstoffe enthalten.

7. Verfahren zur Ausrüstung von Fasern oder textilen Flächengebilden, bei dem man die Substrate mit wässrigen Zubereitungen enthaltend hydrophobe Wirkstoffe und filmbildende Polymeren sowie gegebenenfalls mikroverkapselte Wirkstoffe imprägniert bzw. im Ausziehverfahren appliziert.
8. Verfahren zur Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden, bei dem man die wässrigen Zubereitungen enthaltend hydrophobe Wirkstoffe und filmbildende Polymeren sowie gegebenenfalls mikroverkapselte Wirkstoffe zwangsappliziert.
9. Verwendung von Gemischen, enthaltend
 - (a) hydrophobe Wirkstoffe und
 - (b) filmbildende Polymere sowie gegebenenfalls
 - (c) weitere mikroverkapselte Wirkstoffezur Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.
10. Verwendung von nanoisiertem Zink- und/oder Titandioxid zur Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.
11. Verwendung von nanoisiertem Zink- und/oder Titandioxid zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.
12. Verwendung nach den Ansprüchen 10 und 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das nanoisierte Zink- und/oder Titandioxid mikroverkapselt vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P2005/008092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
D06M13/00	D06M15/00	D06M11/44	D06M11/46	D06M23/12
A61K8/27	A61K8/29			

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)

D06M A61K

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/008699 A (GOLDENGUARD TECHNOLOGIES LTD; GOLDENHERSH, MICHAEL; SHALEV, ITZHAK; FR) 30 January 2003 (2003-01-30) example	1-5, 7-10,12
X	WO 03/093571 A (COGNIS IBERIA, S.L; COPETE VIDAL, TERESE; PI SUBIRANA, RAFAEL; TACIES) 13 November 2003 (2003-11-13) cited in the application examples	1-9
X	EP 0 436 729 A (KANEBO, LTD) 17 July 1991 (1991-07-17) cited in the application examples 13-22	1-9
X	US 6 060 041 A (CANDAU ET AL) 9 May 2000 (2000-05-09) claims 1,13,14	11,12

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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2005

Date of mailing of the international search report

27/12/2005

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

Fiocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 P2005/008092

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03008699	A	30-01-2003	CA 2453575 A1	30-01-2003
			EP 1412576 A1	28-04-2004
			US 2003015684 A1	23-01-2003
WO 03093571	A	13-11-2003	AT 306581 T	15-10-2005
			CA 2483279 A1	13-11-2003
			CN 1650065 A	03-08-2005
			DE 50204522 D1	17-11-2005
			EP 1359247 A1	05-11-2003
			JP 2005529246 T	29-09-2005
			US 2005150056 A1	14-07-2005
			EP 0436729	A
			US 5232769 A	03-08-1993
US 6060041	A	09-05-2000	AT 213404 T	15-03-2002
			AU 712176 B1	28-10-1999
			BR 9902762 A	09-05-2000
			CA 2274749 A1	15-12-1999
			CN 1247058 A	15-03-2000
			DE 69900897 D1	28-03-2002
			DE 69900897 T2	29-08-2002
			DK 966954 T3	29-04-2002
			EP 0966954 A1	29-12-1999
			ES 2168837 T3	16-06-2002
			FR 2779637 A1	17-12-1999
			HU 9901950 A2	28-07-2000
			JP 3605527 B2	22-12-2004
			JP 2000026264 A	25-01-2000
			KR 2000006055 A	25-01-2000
			PL 333735 A1	20-12-1999
			PT 966954 T	30-08-2002
RU 2181997 C2	10-05-2002			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nationales Aktenzeichen
:P2005/008092

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
D06M13/00 A61K8/27	D06M15/00 A61K8/29	D06M11/44 D06M11/46 D06M23/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) D06M A61K		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/008699 A (GOLDENGUARD TECHNOLOGIES LTD; GOLDENHERSH, MICHAEL; SHALEV, ITZHAK; FR) 30. Januar 2003 (2003-01-30) Beispiel	1-5, 7-10,12
X	WO 03/093571 A (COGNIS IBERIA, S.L; COPETE VIDAL, TERESE; PI SUBIRANA, RAFAEL; TACIES) 13. November 2003 (2003-11-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-9
X	EP 0 436 729 A (KANEBO, LTD) 17. Juli 1991 (1991-07-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 13-22	1-9
X	US 6 060 041 A (CANDAU ET AL) 9. Mai 2000 (2000-05-09) Ansprüche 1,13,14	11, 12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
13. Dezember 2005	27/12/2005	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
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	Fiocco, M	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen

P2005/008092

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03008699	A	30-01-2003	CA	2453575 A1	30-01-2003
			EP	1412576 A1	28-04-2004
			US	2003015684 A1	23-01-2003
WO 03093571	A	13-11-2003	AT	306581 T	15-10-2005
			CA	2483279 A1	13-11-2003
			CN	1650065 A	03-08-2005
			DE	50204522 D1	17-11-2005
			EP	1359247 A1	05-11-2003
			JP	2005529246 T	29-09-2005
			US	2005150056 A1	14-07-2005
			EP 0436729	A	17-07-1991
US	5232769 A	03-08-1993			
US 6060041	A	09-05-2000	AT	213404 T	15-03-2002
			AU	712176 B1	28-10-1999
			BR	9902762 A	09-05-2000
			CA	2274749 A1	15-12-1999
			CN	1247058 A	15-03-2000
			DE	69900897 D1	28-03-2002
			DE	69900897 T2	29-08-2002
			DK	966954 T3	29-04-2002
			EP	0966954 A1	29-12-1999
			ES	2168837 T3	16-06-2002
			FR	2779637 A1	17-12-1999
			HU	9901950 A2	28-07-2000
			JP	3605527 B2	22-12-2004
			JP	2000026264 A	25-01-2000
			KR	2000006055 A	25-01-2000
			PL	333735 A1	20-12-1999
PT	966954 T	30-08-2002			
RU	2181997 C2	10-05-2002			