

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 378 564 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**07.01.2004 Patentblatt 2004/02**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/04**, C11D 17/00,  
C11D 3/386

(21) Anmeldenummer: **02015053.8**

(22) Anmeldetag: **05.07.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Cognis Iberia, S.L.**  
**08755 Castellbisbal, (Barcelona) (ES)**

(72) Erfinder:  
• **Bonastre Gilabert, Nuria, Dr.**  
**08210 Barbera del Vall (ES)**

• **Sanchez, Agustin**  
**08921 Santa Coloma de Gramenet (ES)**  
• **De Moragas, Maria, Dr.**  
**08310 Argentona (Barcelona) (ES)**

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd, Dr.**  
**Cognis Deutschland GmbH & Co.KG,**  
**CRT-IP,**  
**Postfach 13 01 64**  
**40551 Düsseldorf (DE)**

(54) **Portionierte flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen**

(57) Vorgeschlagen werden portionierte flüssige  
Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen, beste-  
hend aus

- (a) einer wasserlöslichen Hülle,
- (b) einer von der Hülle umschlossenen flüssigen  
Phase, und
- (c) in der flüssigen Phase dispergierten verkapsel-  
ten Wirkstoffen.

**EP 1 378 564 A1**

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Detergentien und betrifft flüssige Zubereitungen in wasserlöslichen Portionsbeuteln, die mikroverkapselte Wirkstoffe enthalten.

**Stand der Technik**

10 **[0002]** Wasch- und Reinigungsmittel haben in den vergangenen Jahren die unterschiedlichsten Anbietersformen durchlaufen. Wurde der Markt noch vor 10 Jahren von pulverförmigen Waschmitteln und flüssigen Reinigern beherrscht, haben sich inzwischen sowohl Flüssigwaschmittel als auch feste Reiniger durchgesetzt. Optische Unterscheidungsmerkmale sind neben der Verpackung auch die konkrete Ausgestaltung der Produkte. So gibt es bei den festen Formen neben feinen Pulvern mit hoher Schüttdichte, gerundete Granulate ("Megapearls"), Tabletten mit ein,  
 15 zwei oder drei Komponenten, während das Spektrum bei flüssigen Zubereitungen bislang wesentlich geringer ist. Neben klassischen Flüssigprodukten, die über eine Messkappe direkt dosiert werden, gibt es sprühbare Formulierungen mit niedriger Viskosität oder im Umkehrfall viskose Gele, die den Vorteil haben, an senkrechten Flächen nicht so rasch abzulaufen. Abseits von solchen praktischen Überlegungen wird das Marktgeschehen jedoch auch nicht selten davon gesteuert, dem Verbraucher schlicht ein neues Produkt anbieten zu müssen, wobei die Überlegenheit gegenüber dem bisherigen Stand der Technik mitunter in den Schatten tritt. Nicht selten ist sogar das Gegenteil der Fall, d.h. zur Herstellung eines solchen Produktes mit einer wenigstens zufriedenstellenden, d.h. gleichen Qualität, sind Probleme zu überwinden, deren Lösung dann mitunter die eigentliche Innovation darstellt.

**[0003]** Seit kurzer Zeit werden im Markt flüssige Zubereitungen, speziell Flüssigwaschmittel, angeboten, die in Form von Portionsbeuteln vorliegen. Die eigentliche flüssige Tensidphase wird dabei von einer Polymerhülle umschlossen,  
 25 die sich in der Waschflotte auflöst und dabei die oberflächenaktiven Verbindungen freisetzt. Die meisten Tenside stellen indes Feststoffe dar, die in Form mehr oder minder verdünnter wässriger Pasten in den Handel gelangen. Damit wird sofort ein Problem bei der Herstellung solcher portionierter Flüssigwaschmittel offensichtlich: die Einarbeitung beispielsweise anionischer oder amphoterer Tenside in die Formulierung gelingt nicht, da dazu die Anwesenheit von Wasser erforderlich wäre. Diese aber kommt nicht in Frage, da sich ansonsten der Portionsbeutel schon lange vor seinem eigentlichen vorbestimmten Ende auflösen würde. Aus diesem Grunde enthalten übliche portionierte Flüssigwaschmittel ganz oder praktisch ausschließlich nichtionische Tenside, speziell solche vom Typ der Fettalkoholpolyglycolether, da diese auch in wasserfreiem Zustand flüssig sind. Nun gehört es zur Eigenart von gewissermaßen konventionellen Flüssigwaschmitteln, dass diese einen hohen Gehalt an nichtionischen Tensiden aufweisen, da diese leicht zu konfektionieren sind und insbesondere den Vorteil der inversen Löslichkeit aufweisen, d.h. bei niedrigeren  
 30 Temperaturen eine bessere Wasserlöslichkeit zu besitzen, als in der Wärme. Flüssigwaschmittel werden daher bevorzugt für die Wäsche bei 30 bis 60 °C eingesetzt. Umgekehrt offenbart dies natürlich auch ihre Schwäche: im Bereich der Kochwäsche nutzen sie wenig und auch beim Lösen von Fettschmutz sind sie kaum wirksam.

**[0004]** Für den Hersteller neuer portionierter flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel stellt sich daher das Problem, dass er nur solche tensidische Zubereitungen einsetzen kann, welche gleichzeitig flüssig und wasserfrei oder praktisch wasserfrei sind, da sich ansonsten die wasserlösliche Hülle vorzeitig auflöst. Für diesen Zweck kommen daher beinahe ausschließlich nichtionische Tenside in Frage, die aber im Hinblick auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften nur einen Teil des gewünschten Leistungsspektrums abdecken.

**[0005]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, die bekannten portionierten Zubereitungen des Marktes dahingehend zu verbessern, dass die Mitverwendung speziell auch von anionischen, amphoteren bzw. zwitterionischen oder kationischen Tensiden sowie von Wirkstoffen möglich wird, die sich ansonsten nicht oder nur schwer in der üblichen Niotensidphase lösen oder dispergieren lassen. Die auf diesem Wege zugänglichen neuen Mittel sollten sich nicht nur gegenüber anderen portionierten Zubereitungen, sondern auch gegenüber marktüblichen konventionellen Flüssigprodukten durch vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften auszeichnen und nach Möglichkeit auch noch eine interessante, den Verbraucher ansprechende Erscheinungsform aufweisen.

**Beschreibung der Erfindung**

**[0006]** Gegenstand der Erfindung sind portionierte flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen, wie beispielsweise Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel, Universalreinigungsmittel oder Avivagemittel, bestehend aus

- (a) einer wasserlöslichen Hülle,
- (b) einer von der Hülle umschlossenen flüssigen Phase, und
- (c) in der flüssigen Phase dispergierten verkapselten Wirkstoffen.

**[0007]** Durch Verkapselung von Tensiden, die nur in wässriger Lösung flüssig sind bzw. von Wirkstoffen die sich ebenfalls nicht oder nur zu geringen Teilen in der flüssigen Phase lösen bzw. dispergieren lassen, wird ein Weg aufgezeigt, die Formulierung bekannter portionierter flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel um die Komponenten zu ergänzen, die bislang wegen des erforderlichen Eintrages von Wasser nicht eingearbeitet werden können. Die Wirkstoffe führen zu einer signifikanten Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Zubereitungen - in einigen Fällen sogar im Vergleich zu konventionellen Flüssigprodukten - da die Wirkstoffe verzögert, dann aber konzentriert freigesetzt werden, so dass beispielsweise in der Waschflotte eine lokal sehr hohe Konzentration erzeugt wird. Ein weiterer Vorteil der Zubereitungen besteht zudem darin, dass sich empfindliche oder mit anderen Komponenten nicht kompatible Wirkstoffe in mikroverkapselter Weise einarbeiten lassen, ohne dass es zu Zersetzungen oder chemischen Reaktionen kommt. Die Kapseln lassen sich beispielsweise unter Mitverwendung von polymeren Verdickungsmitteln homogen und stabil in der flüssigen Phase dispergieren. Sofern sie zusätzlich (oder auch ausschließlich) Farbstoffe enthalten, werden Zubereitungen mit einem besonders ansprechenden Aussehen erhalten, beispielsweise wenn gelb gefärbte Mikrokapseln in einer grün gefärbten flüssigen Matrix vorliegen.

#### Wasserlösliche Hülle

**[0008]** Die Portionierung der Zubereitungen erfolgt dergestalt, dass die flüssige Phase von einer festen Hülle eingeschlossen ist, die vorzugsweise aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer besteht. Der Begriff "wasserlöslich" ist dabei so zu verstehen, dass sich die Hülle in wässriger Umgebung innerhalb eines Zeitraums von 1 bis 20 min, abhängig von der Wassertemperatur vollständig auflöst. Vorzugsweise besteht die Hülle ganz oder überwiegend aus Polyvinylalkohol.

#### Flüssige Phase

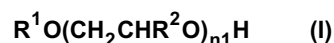
**[0009]** Ein wesentliches Kennzeichen der von der Hülle eingeschlossenen flüssigen Phase besteht darin, dass sie wasserfrei ist bzw. einen so niedrigen Wassergehalt aufweist, dass es nicht zu einer verfrühten Auflösung oder Durchlässigwerden der Hülle kommt. In der Regel können daher Wassergehalte von maximal 5, vorzugsweise maximal 3 und insbesondere maximal 1 Gew.-% aufweisen. Üblicherweise stellt die flüssige Phase eine Niotensidphase dar.

#### Nichtionische Tenside

**[0010]** Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, (Hydroxy-) Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxyde. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester, Hydroxymischether oder Alkyloligoglucoside eingesetzt.

##### ➤ Fettalkoholpolyglycolether

Die bevorzugten Fettalkoholpolyglycolether folgen der Formel (I),



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff oder Methyl und  $n1$  für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, I-sotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 Mol Ethylenoxid an technische Kokosfettalkohole.

##### ➤ Alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester

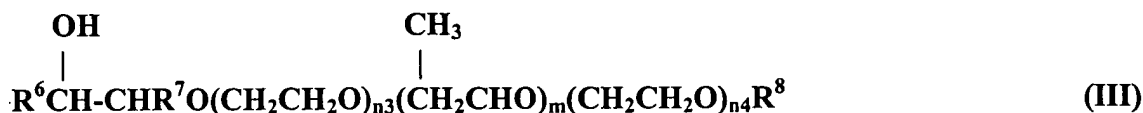
Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (II) in Betracht,



in der  $R^3CO$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  für Wasserstoff oder Methyl,  $R^5$  für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $n2$  für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokosfettsäuremethylestern.

➤ Hydroxymischether

Hydroxymischether (HME) stellen bekannte nichtionische Tenside mit unsymmetrischer Etherstruktur und Polyalkylenglycolanteilen dar, welche man beispielsweise erhält, indem man Olefinepoxide mit Fettalkoholpolyglycolthern einer Ringöffnungsreaktion unterwirft. Typischerweise folgende Hydroxymischether der allgemeinen Formel (III),



in der  $R^6$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoffatomen,  $R^7$  für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^8$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $n3$  und  $n4$  unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 15 und  $m$  für 0 oder Zahlen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 steht, mit den Maßgaben, dass die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten  $R^6$  und  $R^7$  mindestens 6 und vorzugsweise 12 bis 18 beträgt und die Summe  $(n3+m+n4)$  verschieden von 0 ist. Wie aus der Formel hervorgeht, können die HME Ringöffnungsprodukte sowohl von innenständigen Olefinen ( $R^7$  ungleich Wasserstoff) oder endständigen Olefinen ( $R^7$  gleich Wasserstoff) sein, wobei letztere im Hinblick auf die leichtere Herstellung und die vorteilhafteren anwendungstechnischen Eigenschaften bevorzugt sind. Gleichfalls kann der polare Teil des Moleküls eine Polyethylen- oder eine Polypropylenkette sein; ebenfalls geeignet sind gemischte Ketten von PE- und PP-Einheiten, sei es in statistischer oder Blockverteilung. Typische Beispiele sind Ringöffnungsprodukte von 1,2-Hexenepoxid, 2,3-Hexenepoxid, 1,2-Octenepoxid, 2,3-Octenepoxid, 3,4-Octenepoxid, 1,2-Decenepoxid, 2,3-Decenepoxid, 3,4-Decenepoxid, 4,5-Decenepoxid, 1,2-Dodecenepoxid, 2,3-Dodecenepoxid, 3,4-Dodecenepoxid, 4,5-Dodecenepoxid, 5,6-Dodecenepoxid, 1,2-Tetradecenepoxid, 2,3-Tetradecenepoxid, 3,4-Tetradecenepoxid, 4,5-Tetradecenepoxid, 5,6-Tetradecenepoxid, 6,7-Tetradecenepoxid, 1,2-Hexadecenepoxid, 2,3-Hexadecenepoxid, 3,4-Hexadecenepoxid, 4,5-Hexadecenepoxid, 5,6-Hexadecenepoxid, 6,7-Hexadecenepoxid, 7,8-Hexadecenepoxid, 1,2-Octadecenepoxid, 2,3-Octadecenepoxid, 3,4-Octadecenepoxid, 4,5-Octadecenepoxid, 5,6-Octadecenepoxid, 6,7-Octadecenepoxid, 7,8-Octadecenepoxid und 8,9-Octadecenepoxid sowie deren Gemische mit Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 5 Mol Propylenoxid an gesättigte und/oder ungesättigte primäre Alkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Hydroxymischether, die sich aus anwendungstechnischer Sicht als besonders geeignet erwiesen haben, folgen der Formel (III) in der

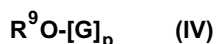
➤  $R^6$  für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen,  $R^7$  für Wasserstoff,  $R^8$  für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen,  $n3$  für 0,  $m$  für Zahlen von 0,5 bis 2 und  $n4$  für Zahlen von 20 bis 40 steht, wie z.B. die Handelsprodukte Dehypon® KE 3447 und Dehypon® KE 3557 (Cognis).

➤ R<sup>6</sup> für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R<sup>7</sup> für Wasserstoff, R<sup>8</sup> für einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n<sub>3</sub> und m für 0 und n<sub>4</sub> für Zahlen von 20 bis 40 steht;

➤ R<sup>6</sup> für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R<sup>7</sup> für Wasserstoff, R<sup>8</sup> für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, n<sub>3</sub> und m für 0 und n<sub>4</sub> für Zahlen von 40 bis 60 steht.

➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (IV),



in der R<sup>9</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>9</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>9</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

### Verdickungsmittel

**[0011]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es gewünscht, den Zubereitungen eine solch hohe Viskosität zu verleihen, dass die Mikrokapseln stabil dispergiert bleiben, d.h. nicht im Laufe der Zeit sedimentieren. Unter dem Begriff erhöhter Viskosität ist somit eine solche Rheologie zu verstehen, die die Stabilisierung der Mikrokapseln in der flüssigen (Niotensid-)Phase sicherstellt. Üblicherweise liegen derartige Viskositäten (bestimmt nach Brookfield, RVT-Viskosimeter, 20 °C, Spindel 1, 10 Upm) oberhalb von 100 und vorzugsweise oberhalb von 500 mPas, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 2.000 und insbesondere 500 bis 1.000 mPas. Geeignete Verdickungsmittel sind alle die Stoffe, die den Tensidzubereitungen eine entsprechend hohe Viskosität verleihen. Vorzugsweise handelt es sich jedoch um polymere Verbindungen, da diese in der Lage sind, in den wässrigen Zubereitungen ein dreidimensionales Netz aufzubauen, in welchem die Mikrokapseln stabilisiert werden. Typische Beispiele sind Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmonodiester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Als besonders wirkungsvoll haben sich auch Bentonite, wie z.B. Bentone® Gel VS-5PC (Rheox) erwiesen, bei dem es sich um eine Mischung aus Cyclopentasiloxan, Distearidimonium Hectorit und Propylencarbonat handelt. Der Anteil dieser Verdickungsmittel an der flüssigen Phase kann 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% betragen.

Mikrokapseln

**[0012]** Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,0001 bis etwa 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 ("microspunge"), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, 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, Proteinghydrolysate, 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.

**[0013]** Beispiele für Mikrokapseln des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) : *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (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). Chitosanmikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patenanmeldungen der Patentanmelderin **[WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929]**, deren Lehre hiermit ausdrücklich eingeschlossen wird. Mikrokapseln, die im Sinne der Erfindung vorzugsweise in den Zubereitungen enthalten sind, weisen mittlere Durchmesser im Bereich von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 und insbesondere 0,005 bis 0,1 mm auf, bestehen aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, und können beispielsweise erhalten werden, indem man

- (a1) aus Gelbildnern, Chitosanen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (a2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (a3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

oder

- (b1) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (b3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

oder

- (c1) wässrige Wirkstoffzubereitungen mit Ölkörpern in Gegenwart von Emulgatoren zu O/W-Emulsionen verarbeitet,
- (c2) die so erhaltenen Emulsionen mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt,
- (c3) die so erhaltene Matrix mit wässrigen Lösungen von Chitosanen oder Kationpolymeren in Kontakt bringt und gegebenenfalls
- (c4) die so erhaltenen Verkapselungsprodukte von der wässrigen Phase abtrennt.

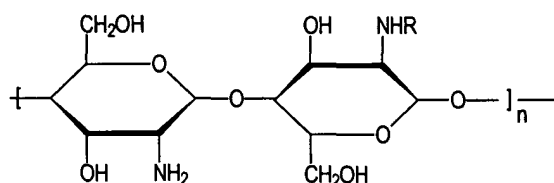
Gelbildner

**[0014]** Im Sinne der Erfindung werden als Gelbildner vorzugsweise solche Stoffe in Betracht gezogen, welche die Eigenschaft zeigen in wässriger Lösung bei Temperaturen oberhalb von 40 °C Gele zu bilden. Typische Beispiele

hierfür sind Heteropolysaccharide und Proteine. Als thermogelierende Heteropolysaccharide kommen vorzugsweise Agarosen in Frage, welche in Form des aus Rotalgen zu gewinnenden Agar-Agar auch zusammen mit bis zu 30 Gew.-% nicht-gelbildenden Agaropektinen vorliegen können. Hauptbestandteil der Agarosen sind lineare Polysaccharide aus D-Galaktose und 3,6-Anhydro-L-galaktose, die alternierend  $\beta$ -1,3- und  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpft sind. Die Heteropolysaccharide besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 110.000 bis 160.000 und sind sowohl farb- als auch geschmacklos. Als Alternativen kommen Pektine, Xanthane (auch Xanthan Gum) sowie deren Mischungen in Frage. Es sind weiterhin solche Typen bevorzugt, die noch in 1-Gew.-%iger wässriger Lösung Gele bilden, die nicht unterhalb von 80 °C schmelzen und sich bereits oberhalb von 40 °C wieder verfestigen. Aus der Gruppe der thermogelierenden Proteine seien exemplarisch die verschiedenen Gelatine-Typen genannt.

### Chitosane

**[0015]** 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:



**[0016]** 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. Aus Gründen der besseren Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel in Form ihrer Salze, vorzugsweise als Glycolate eingesetzt.

### Kationpolymere

**[0017]** Anstelle des Chitosans können auch kationische Polymere zur Bildung der Membran eingesetzt werden. Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol sowie amphotere Copolymere von (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureestern und ungesättigten Tetraalkylammoniumverbindungen, wie z.B. Polyquartampho® 149 (Cognis).

Wirkstoffe

**[0018]** Die für die Mikroverkapselung in Betracht kommenden Wirkstoffe können in zwei Gruppen unterteilt werden, nämlich in solche,

- die ohne Zugabe von Wasser nicht oder nicht ausreichend gelöst werden könnten bzw. mit den Bestandteilen der flüssigen Phase reagieren würden und solchen,
- die zwar in der flüssigen Phase löslich und chemisch stabil sind, aber erst gezielt während der Anwendung freigesetzt werden sollen.

**[0019]** Zur ersten Gruppe gehören ionische, also anionische, kationische, amphotere bzw. zwitterionische Tenside, die in der Niotensidphase unlöslich sind und sonst nur als wässrige Lösungen eingebracht werden könnten. Typische Beispiele für geeignete Aniontenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)-phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkylaminesternsalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt sind Fettalkohol(polyglycoether)sulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureglutamate, Esterquats, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen. Selbstverständlich können die Mikrokapseln auch nichtionische Tenside enthalten, wenn diese aus anderen Gründen nicht direkter Bestandteil der flüssigen Phase sein sollen.

**[0020]** Zur zweiten Gruppe gehören Stoffe, die beim Einsatz der Zubereitungen, also beispielsweise beim manuellen Spülvorgang, die Haut schützen und pflegen sollen oder etwa dazu dienen, auf beim Waschen auf die Fasern aufzuziehen und sie auszurüsten. Hierzu zählen biogene Wirkstoffe und Antioxidantien, wie beispielsweise Vitamin E und dessen Derivate (z.B. Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat), Vitamin A und dessen Derivate (z.B. Carotine), Koffein, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonukleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte,  $\beta$ -Glucane, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, Chitosan, Menthol, Squalan, pflanzliche Öle (z.B. Jojobaöl), pflanzliche Proteine und deren Hydrolyseprodukte sowie Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Squalan, Chitosan, Menthol, Retinol (Vitamin A), Koffein, pflanzlichen Proteinen und deren Hydrolyseprodukten, Carotinene und Jojobaöl, da diese zum Gleichgewicht der cutanen Hydrolipidschicht beitragen, dem Wasserverlust vorbeugen, und der Haut beispielsweise nach dem Spülen ein weiches und elastisches Gefühl verleihen. Ebenfalls bevorzugt ist der Einsatz von solchen Stoffen, die die Fasern schützen, insbesondere Farbstabilisatoren, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon, Poly(4-vinylpyridiniumbetain) oder Poly(4-vinylpyridinoxid).

**[0021]** Schließlich kommen als zu verkapselnde Wirkstoffe auch solche Stoffe in Betracht, die keinen direkten Beitrag zur Leistung der Mittel erbringen, sondern diesen aus ästhetischen Gründen zugesetzt werden, wie z.B. Farbstoffe, Farbpigmente, Parfümöle und Aromen. Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol,



Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamilglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt. Als Aromen kommen beispielsweise Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Sternanisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Citronenöl, Wintergrünöl, Nelkenöl, Menthol und dergleichen in Frage.

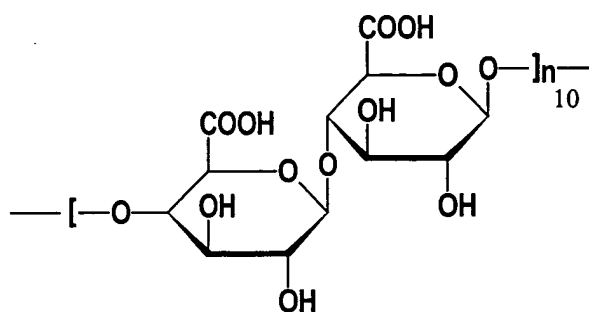
**[0022]** Der Anteil der Wirkstoffe an den Mikrokapseln kann 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25 und insbesondere 15 bis 20 Gew.-% betragen.

### Ölphase

**[0023]** Die Matrix kann vor der Bildung der Membran optional in einer Ölphase dispergiert werden. Als Öle kommen für diesen Zweck beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -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, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylisostearat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -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  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von  $C_2$ - $C_{12}$ -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  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

### Anionpolymere

**[0024]** Die anionische Polymere haben die Aufgabe, mit den Chitosanen Membranen zu bilden. Für diesen Zweck eignen sich vorzugsweise Salze der Alginsäure. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:



15

**[0025]** Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginat liegt im Bereich von 150.000 bis 250.000. Dabei sind als Salze der Alginsäure sowohl deren vollständige als auch deren partiellen Neutralisationsprodukte zu verstehen, insbesondere die Alkalisalze und hierunter vorzugsweise das Natriumalginat ("Algin") sowie die Ammonium- und Erdalkalisalze. besonders bevorzugt sind Mischalginat, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginat. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kommen für diesen Zweck jedoch auch anionische Chitosanderivate, wie z.B. Carboxylierungs- und vor allem Succinylierungsprodukte in Frage. Alternativ kommen auch Poly(meth)acrylate mit durchschnittlichen Molekulargewichten im Bereich von 5.000 bis 50.000 Dalton sowie die verschiedenen Carboxymethylcellulosen in Frage. Anstelle der anionischen Polymeren können für die Ausbildung der Hüllmembran auch anionische Tenside oder niedermolekulare anorganische Salze, wie beispielsweise Pyrophosphate eingesetzt werden.

#### Emulgatoren

**[0026]** Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1, TR-2) von Goodrich;
- Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarbonat.

#### ➤ Ethylenoxidanlagerungsprodukte

**[0027]** Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologenge-

mische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

#### ➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

**[0028]** Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

#### ➤ Partialglyceride

**[0029]** Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

#### ➤ Sorbitanester

**[0030]** Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquircinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesqui-tartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

#### ➤ Polyglycerinester

**[0031]** Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

#### ➤ Anionische Emulgatoren

**[0032]** Typische anionische Emulgatoren sind aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure.

#### ➤ Amphotere und kationische Emulgatoren

**[0033]** Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammonium-

gruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyloder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Schließlich kommen auch Kationtenside als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

#### Herstellverfahren Mikrokapseln

**[0034]** Zur Herstellung der Mikrokapseln stellt man üblicherweise 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 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 Mikrokapseln 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, Chitosan 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 Chitosans 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 Mikrokapselgehalt 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 Mikrokapseln erhalten, welche im Mittel einen Durchmesser im Bereich von vorzugsweise etwa 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 Chitosanen durchführen.

**[0035]** In einem 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 -diesten 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.

**[0036]** Zur Herstellung der portionierten Zubereitungen wird zunächst die flüssige Phase mit den Mikrokapseln be-

laden. Anschließend erfolgt der Einschluss der Mischung in der Polymerhülle mittels speziell für diesen Zweck konstruierter Maschinen. Üblicherweise besitzen die Portionsbeutel ein Gewicht von 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 g auf. Die Abmessungen können zwischen  $1 \times 1$  bis  $5 \times 5$  cm betragen, wobei die Portionsbeutel quadratisch, rund oder oval geformt sein können.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

**[0037]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von mikroverkapselten Wirkstoffen zur Herstellung von portionierten flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, bei denen es sich beispielsweise um Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel, Universalreiniger oder Avivagemittel handeln kann. Die Mikrokapseln können dabei - bezogen auf die portionierten Zubereitungen - in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 3 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0038]** Eine Niotensidphase wurde mit verschiedenen Mikrokapseln beladen und dann mit einer Polyvinylalkoholhülle umschlossen. Die Portionsbeutel besaßen Abmessungen von  $4 \times 4$  cm, wogen ca. 5 g und waren quadratisch geformt. Die folgende Tabelle 1 enthält eine Reihe von Formulierungsbeispielen. Dabei bedeuten die Rezepturen folgendes:

- 1) Flüssigwaschmittel
- 2) manuelles Geschirrspülmittel
- 3) Reinigungsmittel
- 4) Avivagemittel

Tabelle 1

Zusammensetzung portionierter Wasch- und Reinigungsmittel				
Zusammensetzung	1	2	3	4
C <sub>12/18</sub> -Kokosalkohol+5EO <b>Dehydol® LT5</b>	50,0	50,0	50,0	50,0
C <sub>12/18</sub> -Kokosalkohol+7EO <b>Dehydol® LT7</b>	48,5	-	48,5	48,5
Mischether <sup>1)</sup> <b>Dehypon® KE 3447</b>	-	48,5	-	-
Carbopol	0,49	0,49	0,49	0,49
Farbstoff	0,01	0,01	0,01	0,01
Primaspheres® A	1,0	-	1,0	-
Primaspheres® B	-	0,8	-	-
Primaspheres® C	-	0,2	-	-
Primaspheres® D	-	-	-	1,0

1) Umsetzungsprodukt von 1,2-Dodecenepoxid und Octanol+1PO+40EO  
 Primaspheres® A : Chitosanmikrokapseln beladen mit Alkylsulfat  
 Primaspheres® B : Chitosanmikrokapseln beladen mit Alkylethersulfat  
 Primaspheres® C : Chitosanmikrokapseln beladen mit Retinol  
 Primaspheres® D : Chitosanmikrokapseln beladen mit Esterquats

### Patentansprüche

1. Portionierte flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen, bestehend aus

- (a) einer wasserlöslichen Hülle,
- (b) einer von der Hülle umschlossenen flüssigen Phase, und
- (c) in der flüssigen Phase dispergierten verkapselten Wirkstoffen.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hülle aus mindestens einem wasserlöslichen Polymer besteht.

3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hülle ganz oder überwiegend aus Polyvinylalkohol besteht.

4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase wasserfrei ist.
5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase einen Wassergehalt von maximal 5 Gew.-% aufweist.
6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase eine Tensidphase ist.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase eine Niotensidphase ist.
8. Zubereitungen nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase nichtionische Tenside enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholpolyglycolethern, Alkylphenolpolyglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierten Triglyceriden, (Hydroxy-)Mischethern bzw. Mischformalen, Alk(en)yloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylglucamiden, Proteinhydrolysaten, Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern, Polysorbaten und Aminoxiden.
9. Zubereitungen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I) enthalten,



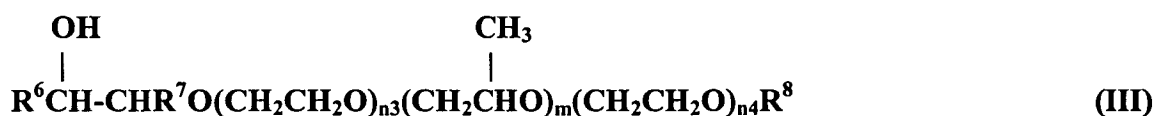
in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff oder Methyl und  $n1$  für Zahlen von 1 bis 20 steht.

10. Zubereitungen nach den Ansprüchen 8 und/oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als nichtionische Tenside alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester der Formel (II) enthalten,



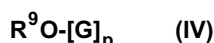
in der  $R^3CO$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  für Wasserstoff oder Methyl,  $R^5$  für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $n2$  für Zahlen von 1 bis 20 steht.

11. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als nichtionische Tenside Hydroxymischether der Formel (III) enthalten,



in der  $R^6$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^7$  für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^8$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $n3$  und  $n4$  unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen von 1 bis 60 und  $m$  für 0 oder Zahlen von 0,5 bis 5 steht, mit den Maßgaben, dass die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten  $R^6$  und  $R^7$  mindestens 6 und vorzugsweise 12 bis 18 beträgt und die Summe  $(n3+m+n4)$  verschieden von 0 ist.

12. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als nichtionische Tenside Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (IV) enthalten,



in der R<sup>9</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

13. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Phase weiterhin Verdickungsmittel enthält.

14. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Verdickungsmittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von hydrophilen Kieselsäuren, Polysacchariden, Carboxymethylcellulosen, Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulosen, höhermolekularen Polyethylenglycolmono- und -diestern von Fettsäuren, Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidon sowie Bentoniten.

15. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Verdickungsmittel - bezogen auf die flüssige Phase - in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten.

16. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehen aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, enthalten, die dadurch erhältlich sind, dass man

- (a1) aus Gelbildnern, Chitosanen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (a2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (a3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

oder

- (b1) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
- (b2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (b3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

oder

- (c1) wässrige Wirkstoffzubereitungen mit Ölkörpern in Gegenwart von Emulgatoren zu O/W-Emulsionen verarbeitet,
- (c2) die so erhaltenen Emulsionen mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt,
- (c3) die so erhaltene Matrix mit wässrigen Lösungen von Chitosanen oder Kationpolymeren in Kontakt bringt und gegebenenfalls
- (c4) die so erhaltenen Verkapselungsprodukte von der wässrigen Phase abtrennt.

17. Zubereitungen nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mikroverkapselte Wirkstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von ionischen oder nichtionischen Tensiden, biogenen Wirkstoffen, Farbstoffen, Faserschutzmitteln, Farbpigmenten, Parfümölen, Aromen und deren Gemischen.

18. Zubereitungen nach den Ansprüchen 16 und/oder 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mikroverkapselte ionische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Seifen, Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten,  $\alpha$ -Methylestersulfonaten, Sulfosäuren, Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Fettsäureethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid-(ether)sulfaten, Mono- und Dialkylsulfosuccinaten, Mono- und Dialkylsulfosuccinaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salzen, Fettsäureisethionaten, Fettsäuresarcosinaten, Fettsäuretauriden, N-Acylaminosäuren, Alkyloligoglucosidsulfaten, Protein-fettsäurekondensaten, Alkyl(ether)phosphaten, quartären Ammoniumverbindungen, Esterquats, Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen.

19. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mikroverkapselte biogene Wirkstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Squalan, Chitosan, Menthol, Retinol (Vitamin A), Koffein, pflanzlichen Proteinen und deren Hydrolyseprodukten, Carotin, Antioxidantien, Pflanzenextrakten und pflanzlichen Ölen sowie deren Gemischen.

## EP 1 378 564 A1

20. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Wirkstoffe an den Kapseln 1 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 5 21. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Mikrokapseln - bezogen auf die flüssige Phase - in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - enthalten.
22. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Portionsbeutel ein Gewicht von 1 bis 10 g aufweisen.
- 10 23. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Portionsbeutel Abmessungen von  $1 \times 1$  bis  $5 \times 5$  cm aufweisen.
24. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Portionsbeutel quadratisch, rund oder oval geformt sind.
- 15 25. Verwendung von mikroverkapselten Wirkstoffen zur Herstellung von portionierten flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 20 26. Verwendung nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen Flüssigwaschmittel darstellen.
27. Verwendung nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen Geschirrspülmittel darstellen.
- 25 28. Verwendung nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen U-niversalreiniger darstellen.
29. Verwendung nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen Avivagemittel darstellen.
- 30 30. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 25 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Mikrokapseln - bezogen auf die portionierten Zubereitungen - in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% einsetzt.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 01 5053

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 929 380 A (SCHULZ PAUL ET AL) 29. Mai 1990 (1990-05-29)	1-6, 13-15, 21-26,30	C11D17/04 C11D17/00 C11D3/386
Y	* Ansprüche 1,4,7-16 * * Beispiele *	1-6, 13-30	
	* Spalte 5, Zeile 28 * * Spalte 5, Zeile 57 - Zeile 59 * * Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 49 *		
X	US 4 115 292 A (MUELLER FRANK J ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19)	1-3, 6-12, 21-27,30	
Y	* Ansprüche 1-13,18-34 * * Beispiele XII,XIII,XVII,XIX,XX,XXI,XXII * * Spalte 12, Zeile 35 - Spalte 14, Zeile 40 *	1-3,6, 13-30	
Y	EP 1 064 910 A (PRIMACARE S A) 3. Januar 2001 (2001-01-03) * Ansprüche 1-18,20,22 * * Beispiele 1-9 * * Seite 8, Zeile 19 - Seite 9, Zeile 23 * * Seite 13, Zeile 36 - Seite 15, Zeile 4 *	1-6, 13-30	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
Y	EP 1 064 911 A (PRIMACARE S A) 3. Januar 2001 (2001-01-03) * Ansprüche 1-18,20,22 * * Beispiele 1-9 * * Seite 8, Zeile 27 - Seite 9, Zeile 31 * * Seite 13, Zeile 34 - Seite 15, Zeile 3 *	1-6, 13-30	
	--- -/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18. Dezember 2002	Neys, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 01 5053

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	EP 1 064 912 A (PRIMACARE S A) 3. Januar 2001 (2001-01-03) * Ansprüche 1-15,17,19 * * Beispiele 1-9 * * Seite 8, Zeile 27 - Seite 9, Zeile 31 * * Seite 13, Zeile 21 - Seite 14, Zeile 48 *	1-6, 13-30	
Y	EP 1 064 913 A (PRIMACARE S A) 3. Januar 2001 (2001-01-03) * Ansprüche 1-15,17,19 * * Beispiele 1-9 * * Seite 8, Zeile 17 - Seite 9, Zeile 22 * * Seite 13, Zeile 21 - Seite 14, Zeile 48 *	1-6, 13-30	
Y	EP 1 129 771 A (PRIMACARE S A) 5. September 2001 (2001-09-05) * Ansprüche * * Beispiele 1-3 * * Seite 3, Zeile 13 - Zeile 17 * * Seite 4, Zeile 34 - Seite 5, Zeile 3 * * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 10 *	1-6, 13-26,30	
E	WO 02 057402 A (PROCTER & GAMBLE) 25. Juli 2002 (2002-07-25) * Ansprüche 1-7 * * Beispiele * * Seite 22, Absatz 6 * * Seite 16, Absatz 3 * * Seite 3, Absatz 1 - Seite 7, Absatz 1 *	1-3,6-9, 25,26,30	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. Dezember 2002	
		Prüfer Neys, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 5053

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4929380 A	29-05-1990	DE 3621536 A1	07-01-1988
		DK 330887 A	27-12-1987
		EP 0253151 A2	20-01-1988
		JP 63008495 A	14-01-1988
US 4115292 A	19-09-1978	KEINE	
EP 1064910 A	03-01-2001	EP 1064910 A1	03-01-2001
		AU 5818700 A	22-01-2001
		WO 0101929 A2	11-01-2001
EP 1064911 A	03-01-2001	EP 1064911 A1	03-01-2001
		AU 5977300 A	22-01-2001
		WO 0101926 A1	11-01-2001
EP 1064912 A	03-01-2001	EP 1064912 A1	03-01-2001
		AU 5406600 A	22-01-2001
		WO 0101927 A1	11-01-2001
EP 1064913 A	03-01-2001	EP 1064913 A1	03-01-2001
		AU 6265000 A	22-01-2001
		WO 0101928 A1	11-01-2001
EP 1129771 A	05-09-2001	EP 1129771 A1	05-09-2001
		AU 3544901 A	17-09-2001
		AU 5214501 A	17-09-2001
		WO 0166240 A1	13-09-2001
		WO 0166241 A1	13-09-2001
		EP 1261421 A1	04-12-2002
WO 02057402 A	25-07-2002	EP 1201744 A1	02-05-2002
		AU 3979302 A	03-06-2002
		AU 3979402 A	21-05-2002
		WO 02059242 A2	01-08-2002
		WO 0242407 A2	30-05-2002
		WO 0238722 A2	16-05-2002
		WO 02057402 A1	25-07-2002
		US 2002137657 A1	26-09-2002

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82