

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 449 912 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.08.2004 Patentblatt 2004/35

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 3/37,
D06M 23/12, D06M 15/19,
D06M 15/507

(21) Anmeldenummer: **03003177.7**

(22) Anmeldetag: **18.02.2003**

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

(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 (Barcel.) (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) **Wässrige Zubereitungen mit mikroverkapselten Wirkstoffen**

(57) Vorgeschlagen werden wässrige Zubereitungen mit mikroverkapselten Wirkstoffen, welche sich dadurch auszeichnen, dass die Wirkstoffe Substanzen darstellen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern.

EP 1 449 912 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet Wäschebehandlungsmittel und betrifft neue Zubereitungen mit mikroverkapselten Wirkstoffen, die das Wiederanschmutzen erschweren, ein Verfahren zur Behandlung von Textilien sowie die Verwendung von speziellen mikroverkapselten Wirkstoffen zur Wäscheausrüstung.

Stand der Technik

10 **[0002]** Vom Verbraucher unserer Tage werden an Wäschebehandlungsmittel ständig steigende Anforderungen gestellt. Die Zeiten, zu denen man sich damit begnügte, unterschiedlichste Flecke vollständig von unterschiedlichsten Geweben zu entfernen — und dies auch noch bei möglichst niedrigen Temperaturen — sind vorbei. Heute müssen übliche Wäschebehandlungsmittel komplexeste Anforderungen simultan erfüllen, die bei der Pflege der Wäsche be-
 15 ginnen und bei der Pflege des Trägers enden. Die nicht endende Zahl von Patentveröffentlichungen zu diesem Thema macht deutlich, dass die Technik noch weit davon entfernt ist, die vom Verbraucher gesteckten Ziele zu dessen vollster Zufriedenheit zu erfüllen.

[0003] In diesem Zusammenhang ist es gewissermaßen ein Detail, dass seitens des Verbrauchers nicht nur die fleckenlose Entfernung von Schmutz gefordert wird, er erwartet zudem auch, dass seine Textilien vor einem erneuten Anschmutzen geschützt werden. In der Tat existieren derartige "soil repellants" und werden von unterschiedlichsten Hersteller im Markt angeboten. Ihnen gemeinsam ist, dass es sich um Polymere handelt, die im wesentlichen Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen aufweisen. Von Nachteil ist jedoch, dass sich solche Stoffe nicht beliebig formulieren lassen. Insbesondere bei längerer Lagerung und Temperatureinfluss kommt es zu Entmischungen, die noch im günstigsten Fall dazu führen, dass die Zubereitungen trübe werden. Solche Produkte müssen vor dem Einsatz intensiv geschüttelt und wieder gemischt werden, was der Normalverbraucher selten mit besonderem Kaufinteresse belohnt. Insbesondere transparente Formulierungen, die dieses Erscheinungsbild auch dauerhaft behalten, lassen sich auf diesem Wege nicht oder nur sehr eingeschränkt herstellen.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue wässrige Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, mit denen Textilien so ausgerüstet werden können, dass ein Wiederanschmutzen verhindert oder
 30 wenigstens erschwert wird ("soil repellent Effekt"), ohne dass damit die Nachteile des Stands der Technik verbunden sind. Insbesondere sollten die Wirkstoffe leicht einzuarbeiten und die resultierenden wässrigen Zubereitungen lagerstabil sein. Ein weiterer Wunsch bestand weiterhin, solche aktiven Substanzen einzusetzen, die über zusätzliche positive Effekte im Zusammenhang mit der textilen Ausrüstung verfügen.

Beschreibung der Erfindung

35 **[0005]** Gegenstand der Erfindung sind wässrige Zubereitungen, beispielsweise Wäscheweichspülmittel, Flüssigwaschmittel oder Wäschennachbehandlungsmittel, mit mikroverkapselten Wirkstoffen, welche sich dadurch auszeichnen, dass die Wirkstoffe Substanzen darstellen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern bzw. wenigstens erschweren.

[0006] Das Problem der mangelnden Formulierbarkeit und der geringen Lagerbeständigkeit konnte dadurch gelöst werden, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen die bekannten Wirkstoffe nunmehr in mikroverkapselter Form enthalten. Auf diese Weise lassen sich transparente und über einen langen Zeitraum stabile Mittel herstellen. Enthalten die Mikrokapseln noch zusätzlich Farbstoffe, sind beispielsweise transparente Zubereitungen möglich, die die Wirkstoffe in Form von deutlich sichtbaren, beispielsweise blau oder rot gefärbten sphärischen Gebilden enthalten, was aus ästhetischen Gründen gewünscht sein kann, weil es dem Verbraucher die Präsenz der aktiven Hilfsstoffe unmittelbar vor Augen führt. Die mikroverkapselten Wirkstoffe ziehen auf die Fasern auf; die Kapseln werden nach und nach mechanisch aufgebrochen und setzen den Wirkstoff dann portionsweise frei. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden mikroverkapselte Wirkstoffe eingesetzt, bei denen die Hülle ganz oder wenigstens
 45 überwiegend aus Chitosan besteht. Chitosan besitzt ebenfalls die Tendenz, auf Fasern aufzuziehen. Da es pflegende und antibakterielle Eigenschaften besitzt, ist mit der Verwendung von Chitosanmikrokapseln zudem der gewünschte zusätzliche Nutzen erreicht.

Wirkstoffe

55 **[0007]** Als schmutzabweisende Wirkstoffe ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüp-

fenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Mikrokapseln

[0008] 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 ("microsponge"), 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, 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.

[0009] 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).

[0010] Wie schon erläutert, besteht ein besonderer Nutzen darin, mikroverkapselte Wirkstoffe einzusetzen, deren Hülle wenigstens anteilig von Chitosan gebildet wird. Chitosanmikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patenanmeldungen der Patentanmelderin **[WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929]**. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 und insbesondere 0,005 bis 0,1 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, 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

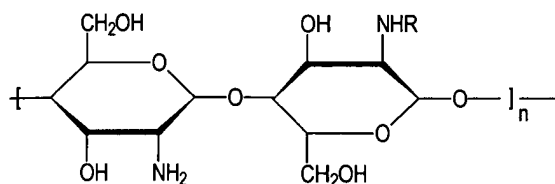
- (c1) wässrige Wirkstoffzubereitungen mit Ölkörpern in Gegenwart von Emulgatoren zu O/W-Emulsionen verarbeitet,
 (c2) die so erhaltenen Emulsionen mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt,
 (c3) die so erhaltene Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen in Kontakt bringt und
 (c4) die so erhaltenen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

• Gelbildner

[0011] 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 β -1,3- und β -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

[0012] 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. Aus Gründen der besseren Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel in Form ihrer Salze, vorzugsweise als Glycolate eingesetzt.

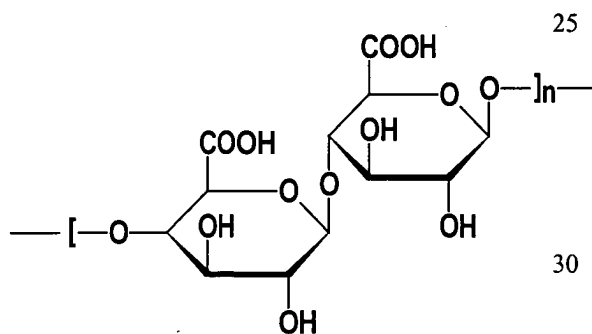
• Ölphase

[0013] 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 C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetyliso-

stearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearyleryucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyleryucat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyl-
 5 loleat, Behenylbehenat, Behenyleryucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucyleryucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen
 10 (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, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder
 15 verzweigten C₆-C₂₂-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

[0014] 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:



[0015] Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginate 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.

[0016] 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

[0017] 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;
- 5 • 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;
- 10 • Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- 15 • Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEGalkylphosphate 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;
- 20 • Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarbonat.

[0018] 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.

[0019] 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 Mikrokapselfen von der wässrigen Phase beispielsweise durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt.

Wässrige Zubereitungen

[0020] Üblicherweise können die Zubereitungen mikroverkapselten Wirkstoffe in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel — enthalten. Im einfachsten Fall handelt es sich bei den Mitteln um wässrige Lösungen, die lediglich die Mikrokapselfen und gegebenenfalls geeignete Verdickungsmittel enthalten. Dies ist beispielsweise bei Wäschenachbehandlungsmitteln der Fall. In anderen Fällen, also bei Avivage- oder Flüssigwaschmitteln, können die Zubereitungen vor allem noch anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten.

Anionische Tenside

[0021] Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, 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 Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologeverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Methylestersulfonate sowie deren Gemische eingesetzt.

• Alkylbenzolsulfonate

[0022] Bevorzugte Alkylbenzolsulfonate folgen der Formel (I),



in der R^1 für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Insbesondere von diesen geeignet sind Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze.

• Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

[0023] Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von $C_{16/18}$ -Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an alpha-ständige Olefine nach dem SHOP-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel

unter dem Handelsnamen Dobanol® oder Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozess der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

• Seifen

[0024] Unter Seifen sind Fettsäuresalze der Formel (III) zu verstehen,



in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und wiederum X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolensäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Kokos- oder Palmkernfettsäure in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt.

Nichtionische Tenside

[0025] Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester oder Alkyloligoglucoside eingesetzt.

• Fettalkoholpolyglycolether

[0026] Die bevorzugten Fettalkoholpolyglycolether folgen der Formel (IV),



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^5 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, Isotridecylalkohol, 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 Fettsäureester

[0027] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (V) in Betracht,



in der R^6CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlen-

stoffatomen, R⁷ für Wasserstoff oder Methyl, R⁸ 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, Petroselinsäure, 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.

• Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

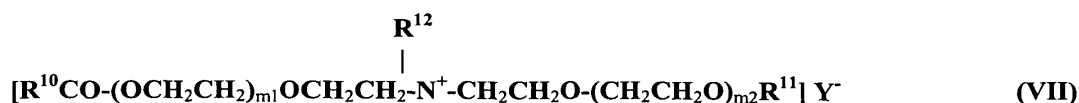
[0028] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (VI),



in der R⁸ 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 (VI) 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 R⁹ 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 C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R⁹ 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_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Kationische Tenside

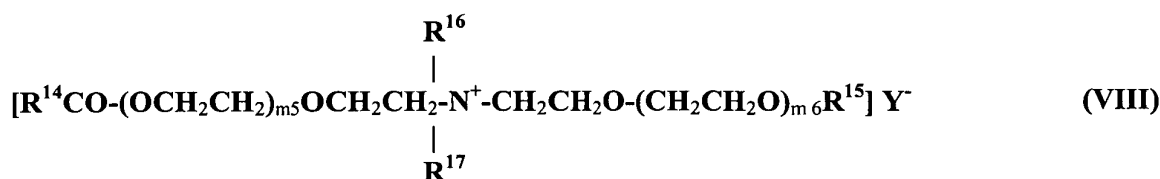
[0029] Typische Beispiele für kationische Tenside sind insbesondere Tetraalkylammoniumverbindungen, wie beispielsweise Dimethyldistearylammmoniumchlorid oder Hydroxyethyl Hydroxycetyl Dimmonium Chloride (Dehyquart E) oder aber Esterquats, die typischerweise Bestandteil von Avivagemitteln sind. Hierbei handelt es sich beispielsweise um quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VII),



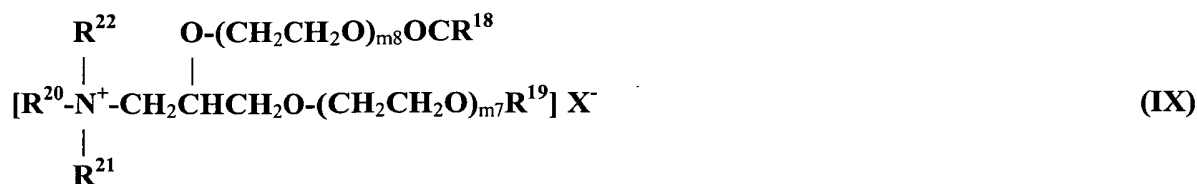


in der R¹⁰CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹⁰CO, R¹¹ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH₂CH₂O)_{m₄}H-Gruppe, m₁, m₂ und m₃ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, m₄ für Zahlen von 1 bis 12 und Y für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C_{12/18}-Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche C_{16/18}-Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminester der Formel (VII) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R¹⁰CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R¹¹ für R¹⁰CO, R¹² für Wasserstoff, R¹³ für eine Methylgruppe, m₁, m₂ und m₃ für 0 und Y für Methylsulfat steht.

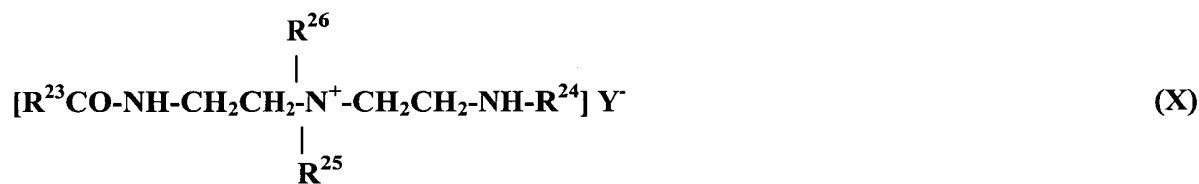
[0030] Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (VIII) in Betracht,



in der R¹⁴CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹⁵ für Wasserstoff oder R¹⁴CO, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₅ und m₆ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und Y wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (IX) zu nennen,



in der R¹⁸CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹⁹ für Wasserstoff oder R¹⁸CO, R²⁰, R²¹ und R²² unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₇ und m₈ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Schließlich kommen als Esterquats noch Stoffe in Frage, bei denen die Ester- durch eine Amidbindung ersetzt ist und die vorzugsweise basierend auf Diethylentriamin der Formel (X) folgen,



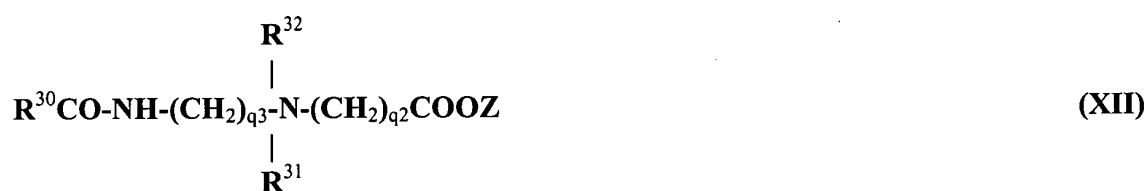
in der R^{23}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{24} für Wasserstoff oder R^{23}CO , R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Y wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Derartige Amidesterquats sind beispielsweise unter der Marke Incroquat® (Croda) im Markt erhältlich.

Amphotere bzw. zwitterionische Tenside

[0031] Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (XI) folgen,



in der R^{27} für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{28} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{29} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische. Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (XII) folgen,



in der R^{30}CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^{31} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{32} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q2$ für Zahlen von 1 bis 6, $q3$ für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von $\text{C}_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat. Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offen-

kettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C_{12/14}-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

5 Verdickungsmittel

[0032] 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 wässrigen (Tensid-)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 Formulierungen 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 Hydroxyethylund Hydroxypropylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester 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, Distearidmonium Hectorit und Propylencarbonat handelt. Der Anteil dieser Verdickungsmittel an den wässrigen Zubereitungen kann 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% betragen.

25 Gewerbliche Anwendbarkeit

[0033] Zwei weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung betreffen ein Verhindern des Wiederanschmutzens von Textilien, bei dem man die Fasern, Garne oder textilen Flächengebilde mit mikroverkapselten Wirkstoffen ausrüstet, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polymeren ("soil repellants"), die Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen aufweisen, sowie die Verwendung von mikroverkapselten Polymeren ("soil repellants"), die Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen aufweisen, zur Herstellung von Wäschebehandlungsmitteln.

35 Beispiele

Beispiel 1

[0034] In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer Lösung von 10 g Glycerin 90 ml Wasser und dann mit einer Zubereitung von 2,5 g Natriumalginat in Form einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung, 3 g Milease® T, 0,5 g Phenonip® und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in 64 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 1 Gew.-%ige Lösung von Chitosanglycolat in Wasser getropft. Zum Erhalt von Mikrokapseln gleichen Durchmessers wurden die Zubereitungen anschließend gesiebt.

Beispiel 2

[0035] In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer Lösung von 10 g Glycerin 90 ml Wasser und dann mit einer Zubereitung von 2,5 g Natriumalginat in Form einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung, 3 g Repelotex® SRP 3, 0,5 g Phenonip® und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in 64 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 1 Gew.-%ige Lösung von Chitosanglycolat in Wasser getropft. Zum Erhalt von Mikrokapseln gleichen Durchmessers wurden die Zubereitungen anschließend gesiebt.

[0036] Die folgende Tabelle 1 enthält eine Reihe von Formulierungsbeispielen. Dabei bedeuten die Rezepturen folgendes:

1,2) Flüssigwaschmittel

- 3) Avivagemittel
4) Wäschennachbehandlungsmittel

Tabelle 1

Zusammensetzung wässriger Zubereitungen				
Zusammensetzung	1	2	3	4
C _{12/18} -Kokosalkohol+5EO Dehydol® LT5	25,0	25,0	-	-
C _{12/18} -Kokosalkohol+7EO Dehydol® LT7	10,0	-	-	-
Mischether ¹⁾ Dehypon® KE 3447	-	10,0	-	-
Dipalmoylmethylethoxymonium Methosulfate Dehyquart® AU 54		-	25,0	-
Carbopol	0,49	0,49	0,49	
Farbstoff	0,01	0,01	0,01	
Mikrokapseln Bsp. 1	1,0	-	1,0	-
Mikrokapseln Bsp. 2	-	1,0	-	1,0
Wasser	ad 100			

1) Umsetzungsprodukt von 1,2-Dodecenepoxid und Octanol+1PO+40EO

Patentansprüche

1. Wässrige Zubereitungen mit mikroverkapselten Wirkstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wirkstoffe Substanzen darstellen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern.
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Wäscheweichspülmittel handelt.
3. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Flüssigwaschmittel handelt.
4. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Wäschennachbehandlungsmittel handelt.
5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Wirkstoffe Polymere ("soil repellants") enthalten sind, die Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen aufweisen.
6. Zubereitungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat-Einheiten im Molverhältnis von 65 : 35 bis 90 : 10 enthalten.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Mikrokapseln mit mittleren Durchmesser im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix enthalten, welche 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 Chitosanlösungen in Kontakt bringt und
 (c4) die so erhaltenen Verkapselungsprodukte von der wässrigen Phase abtrennt.

8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die mikroverkapselten Wirkstoffe in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

9. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten.

10. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin Verdickungsmittel enthalten.

11. Verfahren zur Verhinderung des Wiederanschmutzens von Textilien, bei dem man die Fasern, Garne oder textilen Flächengebilde mit mikroverkapselten Wirkstoffen ausrüstet, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polymeren ("soil repellants"), die Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen aufweisen.

12. Verwendung von mikroverkapselten Polymeren ("soil repellants"), die Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen aufweisen, zur Herstellung von Wäschebehandlungsmitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 00 3177

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 01 62376 A (HENKEL KGAA) 30. August 2001 (2001-08-30) * Seite 6, Absatz 2 * * Seite 14, Absatz 1 * * Seite 16, Absatz 1 * * Seite 17, Absatz 4 *	1-6,8-12	C11D17/00 C11D3/37 D06M23/12 D06M15/19 D06M15/507
Y	* Seite 39, Absatz 5 - Seite 40, Absatz 1 *	1-12	

D,Y	WO 01 01927 A (PRIMACARE S.A.) 11. Januar 2001 (2001-01-11) * Seite 24, Absatz 1; Anspruch 1 *	1-12	

A	WO 01 40430 A (PROCTER & GAMBLE) 7. Juni 2001 (2001-06-07) * Anspruch 13 *	1,6-9, 11,12	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Juli 2003	Prüfer Saunders, T
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 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 03 00 3177

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

24-07-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0162376 A	30-08-2001	DE 10008306 A1	06-09-2001
		DE 10008307 A1	06-09-2001
		DE 10008305 A1	06-09-2001
		AU 4645901 A	03-09-2001
		WO 0162376 A1	30-08-2001
		EP 1257353 A1	20-11-2002

WO 0101927 A	11-01-2001	EP 1064912 A1	03-01-2001
		AU 5406600 A	22-01-2001
		WO 0101927 A1	11-01-2001
		JP 2003503433 T	28-01-2003
		US 6534091 B1	18-03-2003

WO 0140430 A	07-06-2001	AU 759299 B2	10-04-2003
		AU 1408201 A	12-06-2001
		BR 0015971 A	16-07-2002
		CA 2390382 A1	07-06-2001
		CN 1408019 T	02-04-2003
		CZ 20021828 A3	16-10-2002
		EP 1234015 A1	28-08-2002
		HU 0203565 A2	28-02-2003
		WO 0140430 A1	07-06-2001
		JP 2003515664 T	07-05-2003
		-----	-----

EPO FORM P0461

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