



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 657 299 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2006 Patentblatt 2006/20

(51) Int Cl.:
C11D 17/00 ^(2006.01) **C11D 3/38** ^(2006.01)
C11D 3/382 ^(2006.01) **C11D 3/384** ^(2006.01)
B01J 13/02 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04026980.5**

(22) Anmeldetag: **12.11.2004**

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

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Viladot Petit, Josep-Lluís**
08018 Barcelona (ES)

- **Bonastre Gilabert, Nuria, Dr.**
08210 Barberá del Vallés (Barcelona) (ES)
- **Sanchez, Agustin**
08921 Santa Coloma de Gramenet (ES)
- **De Moragas, Maria, Dr.**
Argentona, 08310, Barcelona (ES)
- **Asensio, Juan-Antonio, Dr.**
08820 El Prat de Llobregat (Barcelona) (ES)

(54) **Mikrokapseln**

(57) Vorgeschlagen werden wässrige Zubereitungen, enthaltend

- (a) oberflächenaktive Substanzen und
(b) Mikrokapseln, bestehend aus einer Hülle, die

durch Reaktion eines Proteins mit einem anionischen Polymer erhalten wird, und einer darin eingeschlossenen Ölphase und/oder einem Wirkstoff.

EP 1 657 299 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und betrifft wässrige Zubereitungen mit einem Gehalt an Wirkstoffen, die in definierten Mikrokapseln eingeschlossen vorliegen sowie die Ausrüstung von Textilien und Gebrauchspapieren mit diesen Mikrokapseln.

Stand der Technik

10 **[0002]** Unter den Begriffen "Mikrokapsel" oder "Nanokapsel" werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,0001 bis etwa 5 und vorzugsweise 0,005 bis 0,5 mm verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren
15 Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzu-
hüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden geschmolzene Wachse in einer Matrix aufgenommen ("microspunge"), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Nach
20 einem dritten Verfahren werden Partikel abwechselnd mit Polyelektrolyten unterschiedlicher Ladung beschichtet ("layer-
by-layer"-Verfahren). Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikro-
kapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im konti-
nuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen
25 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, Maltodex-
trine, 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, Proteinhy-
drolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen,
insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropyl-
methylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische
Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

30 **[0003]** 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*
35 *Probiol Nanospheres* (Phospholipide) sowie *Primaspheres* und *Primasponges* (Chitosan, Alginate) und *Primasys* (Phos-
pholipide).

[0004] In diesem Zusammenhang sei vor allem auf die Europäische Patentanmeldung **EP 0937496 A2** (Unilever)
hingewiesen, aus der Mikrokapseln bekannt sind, die durch pH-Wert induzierte Koazervation von Gelatine und speziellen
40 CMC sowie nachfolgende Vernetzung mit Glutaraldehyd erhalten werden. Die Kapseln werden Nahrungsmittelzubere-
itungen zugesetzt und haben die Aufgabe, bestimmte Aromen verzögert freizusetzen. Mikrokapseln ähnlicher Zusam-
mensetzung sind aus den Druckschriften **EP 0833732 A1** und **WO 98/020612** (Tastemaker) sowie **FR 2732240 A1**
bekannt. Diese Schriften weisen weder einen Bezug zu Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln auf noch enthalten sie
einen Hinweis auf die Tensidverträglichkeit der Systeme.

[0005] Mikrokapseln haben zum einen die Aufgabe, Bestandteile von Rezepturen von einander zu trennen, die an-
55 sonsten spontan oder im Laufe der Zeit chemische Reaktionen eingehen würden, zum anderen sollen bestimmte Wirk-
stoffe verzögert oder unter kontrollierten Bedingungen freigesetzt werden. Ein weiterer Anwendungshintergrund kann
sein, farbige Mikrokapseln bestimmten Zubereitungen zuzusetzen, um ihnen ein attraktives Erscheinungsbild zu verlei-
hen. Besonders beliebt ist der Einsatz solcher Systeme im Bereich der Wasch-, Spül-, Reinigungs- und insbesondere
Avivagemittel. Bei den Wirkstoffen handelt es sich dabei in der Regel um Farb- oder Duftstoffe, die in Gegenwart von
50 Tensiden oder anderen - gegebenenfalls aggressiven Formulierungsbestandteilen (man denke nur an Hypochlorit oder
Wasserstoffperoxid) nicht beständig wären. Insbesondere bei Einsatz von Duftstoffen besteht weiterhin das Bedürfnis,
diese verzögert freizusetzen, speziell dann, wenn Fasern, Textilien oder auch Gebrauchspapiere zunächst mit den
verkapselten Wirkstoffe ausgerüstet werden sollen.

[0006] Obschon der Einsatz solcher Farb- oder Duftkapseln für den genannten Bereich hinlänglich aus dem Stand
60 der Technik bekannt ist, sind die bekannten Lösungen aus technischer Sicht nach wie vor unbefriedigend. Insbesondere
ist die Beständigkeit der Kapseln in tensidischer Lösung unbefriedigend, wobei hier insbesondere die mangelnde Be-
ständigkeit gegenüber Kationtensiden, speziell Esterquats zu nennen ist, die typischerweise Bestandteile von Avivage-
mitteln darstellen. Die unzureichenden Eigenschaften treten zusätzlich besonders dann zu Tage, wenn die Zubereitungen

auch noch höheren Temperaturen ausgesetzt sind oder gar einen gewissen Druck aushalten müssen, wie dies typisch bei der Zwangsapplikation auf Fasern, Garnen und Papieren auftritt.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Farb- und/oder Duftkapseln zur Verfügung zu stellen, die gegenüber Tensiden im allgemeinen und Kationentensiden im besonderen eine verbesserte Beständigkeit, insbesondere bei Druck- und Temperaturbelastung aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

[0008] Gegenstand der Erfindung sind wässrige Zubereitungen, enthaltend

- (a) oberflächenaktive Substanzen und
- (b) Mikrokapseln, bestehend aus einer Hülle, die durch Reaktion eines Proteins mit einem anionischen Polymer gebildet wird, und einer darin eingeschlossenen Ölphase und/oder einem Wirkstoff.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Mikrokapseln des oben genannten Typs gegenüber oberflächenaktiven Substanzen im allgemeinen und kationischen Tensiden, speziell sogenannten Esterquats im besonderen auch dann eine ausreichende Stabilität aufweisen, wenn sie höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Als besonders belastbar haben sich dabei Mikrokapseln mit Farb- und/oder Duftstoffen erwiesen, die in einer Matrix aus Gelatine und einer Hülle aus Carboxymethylcellulose eingeschlossen sind. Die erfindungsgemäßen Farb- und Duftkapseln erweisen sich auch hinreichend elastisch, so dass sie über den Weg der Zwangsapplikation zur Ausrüstung von Fasern, Textilien und Gebrauchspapieren eingesetzt werden können.

Verfahren

[0010] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 250 und insbesondere 10 bis 100 micras, bei dem man

- (a) Ölphasen und/oder Wirkstoffe durch pH-induzierte Koazervation in eine Hülle einschließt, die von Proteinen und anionischen Polymeren gebildet wird,
- (b) die Hülle der resultierenden Mikrokapseln zunächst durch Inkontaktbringen mit einer Aldehydkomponente vernetzt und
- (c) den Reaktionsprodukten, die über eine weitgehend anionische Ladung in der Hülle verfügen, durch Behandlung mit kationischen Tensiden und/oder Polymeren einen neutralen oder kationischen Charakter verleiht.

Oberflächenaktive Substanzen

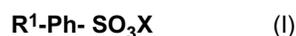
[0011] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside in Mengen von typischerweise 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% enthalten.

Anionische Tenside

[0012] Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, 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 Acyl-lactylate, 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 Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Methylstersulfonate sowie deren Gemische eingesetzt.

• Alkylbenzolsulfonate

[0013] Bevorzugte Alkylbenzolsulfonate folgen der Formel (I),



in der R¹ 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

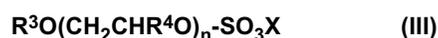
[0014] Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



in der R² 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 Aldehyde aus der Roelen'schen Oxosynthese 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 alphaständige 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®.

• Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate

[0015] Unter Alkyl- und/oder Alkenylethersulfaten, die auch häufig als Fettalkoholethersulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte von Alkylenoxid-Anlagerungsprodukten an primäre und/oder sekundäre Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (III) folgen,



in der R³ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁴ für Wasserstoff oder Methyl, n für Zahlen von 1 bis 20 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Als Ausgangsstoffe kommen wieder die gleichen Alkohole in Betracht, die schon im Abschnitt Alkylsulfate aufgezählt worden sind.

• Seifen

[0016] Unter Seifen sind weiterhin Fettsäuresalze der Formel (IV) zu verstehen,



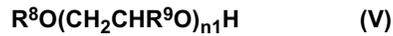
in der R⁷CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und wiederum X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linsäure, 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

[0017] Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycoester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, 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 Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycoether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester oder Alkyloligoglycoside eingesetzt.

• Fettalkoholpolyglycoether

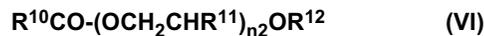
[0018] Die bevorzugten Fettalkoholpolyglycoether folgen der Formel (V),



in der R^8 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^9 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

[0019] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (VI) in Betracht,



in der $R^{10}CO$ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{11} für Wasserstoff oder Methyl, R^{12} 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, Isosteearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylendioxyde in die Carbonyl-esterbindung 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 Kokosfettäuremethylestern.

• Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0020] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (VII),

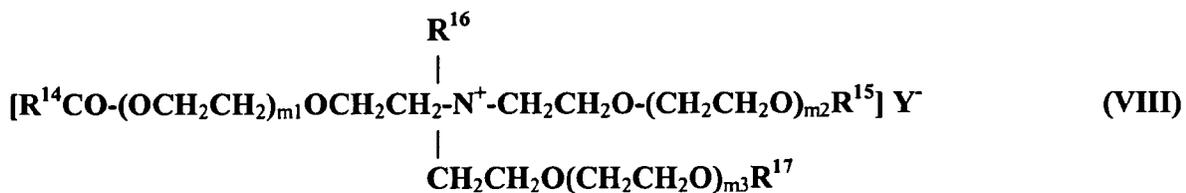


in der R^{13} für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside 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 Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (VII) 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^{13} 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 Fettsäuremethylestem oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligogluco-
 5
 10
 15

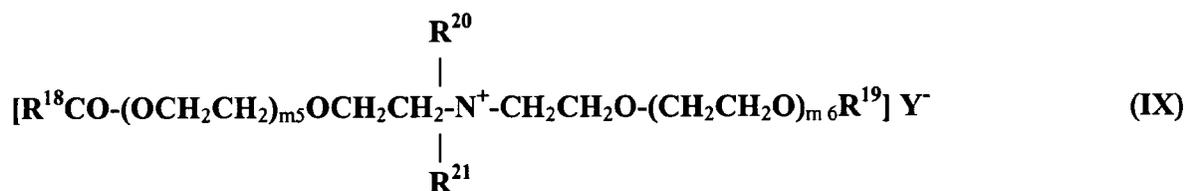
Kationische Tenside

[0021] Typische Beispiele für kationische Tenside sind insbesondere Tetraalkylammoniumverbindungen, wie beispielsweise Dimethyldistearylammoniumchlorid oder Hydroxyethyl Hydroxycetyl Dimmonium Chloride (Dehyquart E) oder aber Esterquats. Hierbei handelt es sich beispielsweise um quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VIII),
 20

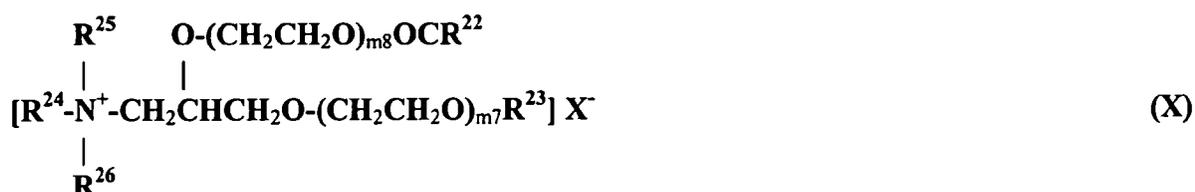


in der $R^{14}CO$ für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $R^{14}CO$, R^{15} für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_{m4}H$ -Gruppe, $m1$, $m2$ und $m3$ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, $m4$ 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 $C_{12/18}$ -Kosfettsäuren 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 Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VIII) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der $R^{14}CO$ für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^{15} für $R^{15}CO$, R^{16} für Wasserstoff, R^{17} für eine Methylgruppe, $m1$, $m2$ und $m3$ für 0 und Y für Methylsulfat steht.
 35
 40
 45

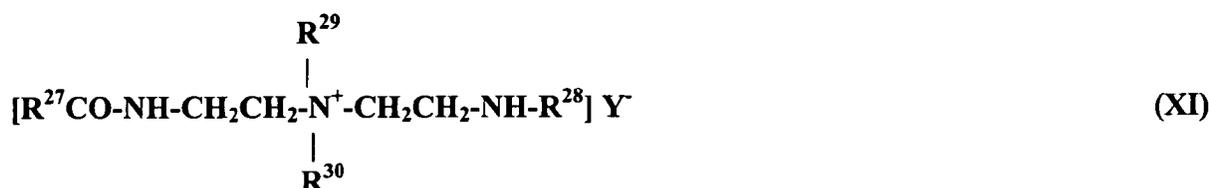
[0022] Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (IX) in Betracht,
 50



in der R^{18}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{19} für Wasserstoff oder R^{18}CO , R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m_5 und m_6 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 (X) zu nennen,



in der R^{22}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{23} für Wasserstoff oder R^{22}CO , R^{24} , R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m_7 und m_8 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 (XI) folgen,



in der R^{27}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{28} für Wasserstoff oder R^{27}CO , R^{29} und R^{30} 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

[0023] 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 (XII) folgen,



in der R^{31} für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{32} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{33} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q_1 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, C_{12/14}-Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, C_{16/18}-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische. Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (XIII) folgen,



in der R³⁴CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R³⁵ für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R³⁶ 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, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylamino-propylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C_{8/18}-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat. Weiterhin kommen auch Imidazoliumbetaine 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 offenkettiger 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.

Farb- und Duftstoffe

[0024] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, Farb- und Duftkapseln zur Verfügung zu stellen. Im Hinblick auf die geschilderten Probleme bei der Anwendung anderer Verkapselungssysteme ist die Auswahl der Wirkstoffe aber unkritisch. Konkret bedeutet dies, dass grundsätzlich auch völlig andere aktive Prinzipien, wie beispielsweise Pflanzenextrakte, kosmetische Öle, UV-Filter, Antioxidantien eingesetzt werden können, zumal das Verkapselungsmaterial auch orale Anwendungen zulassen würde.

[0025] Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Beispiele sind Kochenillerot A (C.I. 16255), Patentblau V (C.I.42051), Indigotin (C.I.73015), Chlorophyllin (C.I.75810), Chinolingelb (C.I.47005), Titandioxid (C.I.77891), Indanthrenblau RS (C.I. 69800) und Krapplack (C.I.58000). Als Lumineszenzfarbstoff kann auch Luminol enthalten sein. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Kapselgewicht, eingesetzt.

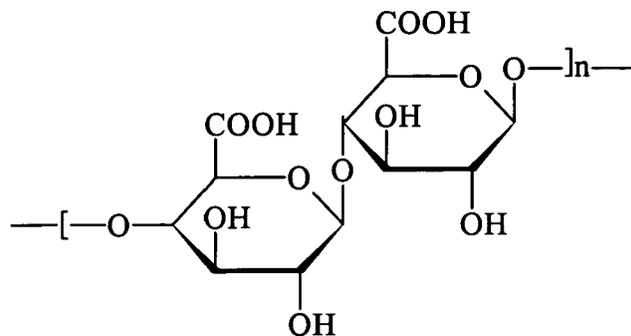
[0026] Als Parfümöle - die in der Regel als Ölphase vorliegen - seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (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, α -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, α -Hexylzimmtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylmylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, 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. Diese Duftstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Kapselgewicht, eingesetzt.

Mikrokapseln

[0027] Wie eingangs erläutert ist die Verkapselung von Wirkstoffen durch Koazervation von Proteinen und anionischen Polymeren im allgemeinen und Gelatine und CMC im besonderen dem Fachmann als solche bekannt. Insbesondere die bereits zitierte EP 0937496 A2 enthält eine genaue Beschreibung des Herstellverfahrens, auch wenn es im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht zwingend erforderlich, die dort genannten Einschränkungen hinsichtlich des Molekulargewichtes des Polymers einzuhalten. Ansonsten wird der Inhalt dieser Schrift vom Offenbarungsgehalt der vorliegenden technischen Lehre mitumschlossen.

[0028] In der Praxis hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zwei getrennte Lösungen herzustellen, von denen eine das Protein, in der Regel Gelatine, und die andere das anionische Polymer enthält. Neben den bereits erwähnten Carboxymethylcellulosen, welche Molekulargewichte von vorzugsweise weniger als 500.000 und insbesondere weniger als 250.000 aufweisen, kommen Salze der Alginsäure in Frage. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:



[0029] 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. 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 in Betracht.

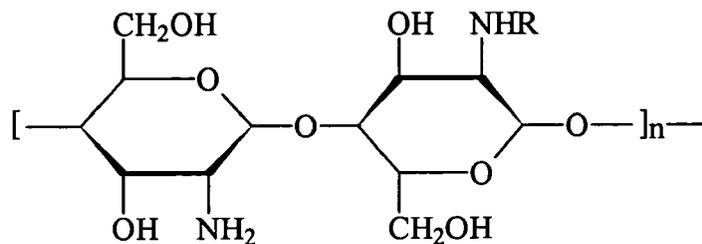
[0030] Die Farb- bzw. Duftstoffe werden in der Regel in die Proteinphase eingebracht, welche über den Schmelzpunkt der Proteine erhitzt wird, damit eine homogene Verteilung gesichert ist; anschließend werden die beiden Lösungen unter starkem Rühren vermischt. Alternativ ist es jedoch ebenfalls möglich, die Lösungen zunächst zu vermischen und die Duft- bzw. Farbstoffe anschließend zuzusetzen. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung bis zu diesem Zeitpunkt bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 60 °C. Um die Koazervation einzuleiten, ist es erforderlich, den pH-Wert auf mindestens 4,3 abzusenken, beispielsweise durch Zugabe von Zitronensäure. Die Bildung von Mikrokapseln wird durch Eintrübung der Lösung angezeigt. Anschließend wird die Temperatur auf 15 bis 20 °C abgesenkt und ca. 4 bis 5 h

gerührt. Unter Einsatz beispielsweise von öllöslichen Duftstoffen kann man unter dem Mikroskop die Bildung einer Hülle um die Parfümröpfchen beobachten, die in der äußeren wässrigen Phase emulgiert vorliegen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Hüllen der so erhaltenen Kapseln zu vernetzen, um auf diese Weise die Elastizität zu verbessern. Dies kann

- 5 (a) durch Zugabe von 0,1 bis 1 Gew.-% einer wässrigen 50 Gew.-% Glutar- oder Formaldehydlösung (Vernetzung über Amingruppen) oder
 (b) durch Zugabe von 0,1 bis 1 Gew.-% Hexamethyldiamin (Vernetzung über Carboxylgruppen) geschehen;

anschließend lässt man die Mischung über Nacht stehen. Im letzten Fall werden Mikrokapseln erhalten, die über einen kationischen Charakter verfügen und daher leicht auf üblicherweise anionisch geladene Fasern aufziehen. Im ersten Fall tragen die Mikrokapseln jedoch eine anionische Ladung, d.h. für den Einsatz beispielsweise in der Textilausrüstung müssen sie nachträglich kationisiert werden, da sie sonst von den Fasern, auf die sie aufziehen sollen, abgestoßen bzw. leicht wieder ausgewaschen werden (vgl. auch **WO 01/041915 A1**, MCT). Dies geschieht vorzugsweise durch Behandlung mit kationischen Tensiden, insbesondere wässrigen Lösungen von Esterquats, die eingangs schon einmal beschrieben worden sind. Die Einsatzmenge kann dabei 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Mikrokapseln betragen. Über die Menge der kationischen Tenside kann hierbei die Ladung genau eingestellt werden, d.h. es ist möglich, Mikrokapseln mit schwach anionischer Natur, neutraler oder kationischer Ladung herzustellen. Alternativ kann die Kationisierung auch durch Einsatz von kationischen Polymeren erfolgen. 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®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, 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. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Polyquatemium-7 (Polyquat® 701/NA), modifizierter Cellulosen (z.B. Celquat®, Fa. National Starch) und amphoterer Polymere (z.B. Polyquat® Ampho, Cognis)

[0031] Insbesondere aber wird zur Kationisierung Chitosan eingesetzt. 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:



[0032] 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.

[0033] Zum Abschluss der Herstellung hat es sich als empfehlenswert erwiesen, den pH-Wert wieder auf 6,5 anzuheben (beispielsweise durch Zugabe von Alkalilauge) und eine geringe Menge eines geeigneten Verdickungsmittels (z.B. Xanthan Gum) hinzuzugeben, um ein Sedimentieren der Mikrokapseln, die typisch einen Durchmesser von 1 bis 500 und insbesondere 10 bis 100 micras aufweisen, zu verhindern. Durch Variation der Rührgeschwindigkeit kann der Durchmesser der Kapseln maßgeblich beeinflusst werden, wobei hohe Rührgeschwindigkeiten kleine Durchmesser bevorzugen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0034] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen vorzugsweise Waschmittel, Spülmittel, Reinigungsmittel oder Avivagemittel dar. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung betreffen jedoch auch die Verwendung dieser Zubereitungen zur Ausrüstung

- von Fasern oder Textilien, speziell mit Hilfe des Verfahrens der Zwangsapplikation,
- von Hygienepapieren, speziell von Toilettenpapieren
- von Gebrauchspapieren.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

[0035] Zwei wässrige Lösung, die eine enthaltend 2,4 Gew.-% Gelatine (Gelatine 115 B 25/30 PS, Rousselot), die andere enthaltend 0,6 Gew.-% Carboxymethylcellulose (DS-07, Aldrich, MW = 90.000) und 0,3 Gew.-% des Farbstoffs Laranja® CI 15510 (Ciba) wurden bei 45 °C hergestellt und durch Zugabe von 1 N NaOH auf pH = 6,5 eingestellt. Die Carboxymethylcellulose-Lösung wurde unter intensivem Vermischen in die Gelatinelösung eingerührt und anschließend der pH-Wert durch Zugabe von 1 N HCl auf 4,25 abgesenkt. Die Bildung von Kapseln durch Koazervation zeigte sich durch Eintrübung der Lösung an. Zur Härtung wurde den Zubereitungen 0,5 Gew.-% einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Glutaraldehyd zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei 25 °C wurden die Kapseln mit 7,5 Gew.-% einer wässrigen Lösung eines kationischen Tensids (Dehyquart® AU 46) behandelt und dann mit Hilfe eines Büchner-Trichters abfiltriert. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 12,8 µm.

Herstellbeispiel 2

[0036] Zwei wässrige Lösung, die eine enthaltend 2,4 Gew.-% Gelatine (Geltec® SG-730 N, Extraco), die andere enthaltend 0,8 Gew.-% Carboxymethylcellulose (AV 27088D, Aldrich, MW = ca. 38.000) und 18 Gew.-% Jasminölkonzentrat wurden bei 45 °C hergestellt und durch Zugabe von 1 N NaOH auf pH = 6,5 eingestellt. Die Carboxymethylcellulose-Lösung wurde unter intensivem Vermischen in die Gelatinelösung eingerührt und anschließend der pH-Wert durch Zugabe von 1 N HCl auf 4,25 abgesenkt. Die Bildung von Kapseln durch Koazervation zeigte sich durch Eintrübung der Lösung an. Zur Härtung wurde den Zubereitungen 0,5 Gew.-% einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Formaldehyd zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei 25 °C wurden die Kapseln mit 7,5 Gew.-% einer wässrigen Lösung eines kationischen Tensids (Dehyquart® AU 46) behandelt und dann mit Hilfe eines Büchner-Trichters abfiltriert. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 45,5 µm.

Herstellbeispiel 3

[0037] Zwei wässrige Lösung, die eine enthaltend 2,8 Gew.-% Gelatine (Geltec® SG-730 N, Extraco), die andere enthaltend 1,2 Gew.-% Carboxymethylcellulose (AV 27088D, Aldrich, MW = ca. 38.000) und 0,3 Gew.-% Indanthrenblau wurden bei 45 °C hergestellt und durch Zugabe von 1 N NaOH auf pH = 6,5 eingestellt. Die Carboxymethylcellulose-Lösung wurde unter intensivem Vermischen in die Gelatinelösung eingerührt und anschließend der pH-Wert durch Zugabe von 1 N HCl auf 4,25 abgesenkt. Die Bildung von Kapseln durch Koazervation zeigte sich durch Eintrübung der Lösung an. Zur Härtung wurde den Zubereitungen 0,5 Gew.-% Hexamethyldiamin zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei 25 °C wurden die Kapseln mit Hilfe eines Büchner-Trichters abfiltriert. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 45,5 µm.

Herstellbeispiel 4

[0038] Zwei wässrige Lösung, die eine enthaltend 2,4 Gew.-% Gelatine (Geltec® SG-730 N, Extraco), die andere

enthaltend 1,4 Gew.-% Carboxymethylcellulose (AV 27088D, Aldrich, MW = ca. 38.000) und 0,5 Gew.-% Indanthrenblau wurden bei 45 °C hergestellt und durch Zugabe von 1 N NaOH auf pH = 6,5 eingestellt. Die Carboxymethylcellulose-Lösung wurde unter intensivem Vermischen in die Gelatinelösung eingerührt und anschließend der pH-Wert durch Zugabe von 1 N HCl auf 4,25 abgesenkt. Die Bildung von Kapseln durch Koazervation zeigte sich durch Eintrübung der Lösung an. Zur Härtung wurde den Zubereitungen 0,5 Gew.-% Hexamethyldiamin zugegeben. Die Kapseln, deren mittlerer Teilchendurchmesser 46 µm betrug, wurden nicht filtriert, statt dessen wurde der Zubereitung 0,6 Gew.-% Xanthan-Gum zugesetzt, um ein Sedimentieren zu verhindern.

Vergleichsbeispiel V1

[0039] 0,5 g Indanthrenblau RS (C.I. 69800) in 100 ml einer 2 Gew.-%igen Lösung von Natriumalginat gelöst und diese über eine Düse in eine 1,5 w/v %ige wässrige Calciumchlorid-Lösung eingetropfelt. Anschließend wurde die resultierende Zubereitung für 5 Minuten geliert und die so erhaltenen Kapseln gewaschen und abfiltriert. Abschließend wurden die Kapseln in eine 2 w/v %ige wässrige Chitosanlösung eingebracht und vernetzt.

Formulierungsbeispiel

[0040] 55 g eines kationischen Tensids (Dehyquart® AU 46, Cognis) wurden auf 50 °C erwärmt, so dass eine flüssige Phase erhalten wurde. Diese wurde mit 930 ml Wasser (30 °C) vermischt und dann unter starkem Rühren mit 15 g Mikrokapseln nach Herstellbeispiel 3 vermischt.

Tensidbeständigkeit

[0041] Die nach dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 sowie dem Vergleichsbeispiel V1 erhaltenen blaugefärbten Kapseln wurden in einer Menge von 1,5 Gew.-% in einer Testformulierung (12 Gew.-% Sodium Lauryl Sulfate, 5 Gew.-% Cocamidopropyl Betaine, 5 Gew.-% Coco Glucosides, ad 100 Gew.-% Wasser) dispergiert und diese über 2 Wochen bei 20 bzw. 40 °C gelagert. Dabei wurde die Verfärbung der wässrigen Farbe als Maßstab für die Freisetzung von blauem Farbstoff aus den Kapseln visuell verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Sie zeigen, dass die erfindungsgemäßen Kapseln eine deutlich höhere Tensidbeständigkeit als die Vergleichssysteme aufweisen.

Tabelle 1 Stabilität von Mikrokapseln

Lagerung	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel V1
- nach 1 w, 20 °C	keine Verfärbung	leichter Blauschleier
- nach 1 w, 40 °C	keine Verfärbung	deutliche Blaufärbung
- nach 2 w, 20 °C	keine Verfärbung	deutliche Blaufärbung
- nach 2 w, 40 °C	leichter Blauschleier	deutliche Blaufärbung

Patentansprüche

1. Wässrige Zubereitungen, enthaltend

- (a) oberflächenaktive Substanzen und
- (b) Mikrokapseln, bestehend aus einer Hülle, die durch Reaktion eines Proteins mit einem anionischen Polymer erhalten wird, und einer darin eingeschlossenen Ölphase und/oder einem Wirkstoff.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als oberflächenaktive Substanzen (Komponente a) anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten.

3. Zubereitungen nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (a) kationische Tenside vom Typ der Esterquats enthalten.

4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% aufweisen.

EP 1 657 299 A1

5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (b) Mikrokapseln enthalten, die als Wirkstoffe einen Gehalt an Farbstoffen und/oder Duftstoffen enthalten.
- 5 6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (b) Mikrokapseln enthalten, die durch Koazervation von Gelatine und anionischen Polymeren erhältlich sind.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Waschmittel, Spülmittel, Reinigungsmittel oder Avivagemittel darstellen.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 500 micras, bei dem man
- (a) Ölphasen und/oder Wirkstoffe durch pH-induzierte Koazervation in eine Hülle einschließt, die von Proteinen und anionischen Polymeren gebildet wird,
- 15 (b) die Hülle der resultierenden Mikrokapseln zunächst durch Inkontaktbringen mit einer Aldehydkomponente vernetzt und
- (c) den Reaktionsprodukten, die über eine weitgehend anionische Ladung in der Hülle
- verfügen, durch Behandlung mit kationischen Tensiden und/oder Polymeren eine neutralen oder kationischen Charakter verleiht.
- 20 9. Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 1 zur Ausrüstung von Fasern oder Textilien.
10. Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 1 zur Ausrüstung von Hygienepapieren.
- 25 11. Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 1 zur Ausrüstung von Gebrauchspapieren.

30

35

40

45

50

55

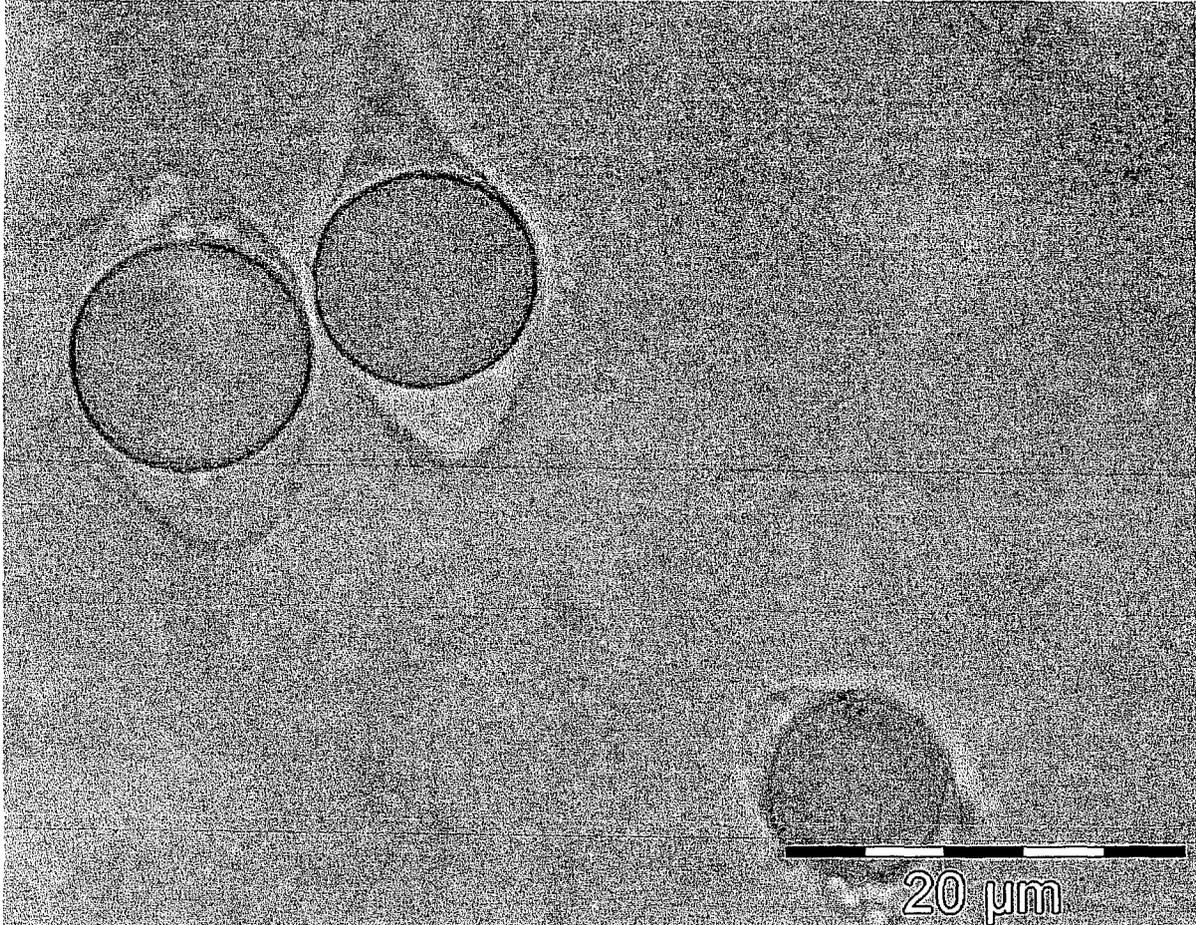


Abb.1
Mikrokapsel Basis Gelatine/CMC



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 126 061 A (MICHAEL ET AL) 30. Juni 1992 (1992-06-30)	1-9	C11D17/00 C11D3/38
Y	* Spalte 13, Zeile 62 - Zeile 67; Ansprüche 1-10 *	10,11	C11D3/382 C11D3/384 B01J13/02
Y	----- EP 0 674 942 A (COPIGRAPH) 4. Oktober 1995 (1995-10-04) * Ansprüche 1-16 *	10,11	
A	----- US 4 402 856 A (SCHNORING ET AL) 6. September 1983 (1983-09-06) * Spalte 3, Zeile 58 - Zeile 66 * * Spalte 6, Zeile 40 - Zeile 46; Ansprüche 1-18 *	1-11	
A	----- GB 1 478 788 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 6. Juli 1977 (1977-07-06) * Seite 5, Zeile 99 - Zeile 115; Beispiel 1 *	1-11	
A	----- US 6 733 790 B1 (GARCES GARCES JOSEP) 11. Mai 2004 (2004-05-11) * Ansprüche 1-13 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	----- US 3 565 753 A (ISIDORE L. YURKOWITZ) 23. Februar 1971 (1971-02-23) * Ansprüche 1-20 *	1-11	C11D B01J
A	----- GB 1 343 526 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 10. Januar 1974 (1974-01-10) * Ansprüche 1-11 *	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		13. Mai 2005	
		Prüfer	
		Richards, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer		nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes	
		Dokument	

2

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 04 02 6980

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.

13-05-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5126061 A	30-06-1992	US 4946624 A	07-08-1990
		AT 104378 T	15-04-1994
		AU 640631 B2	02-09-1993
		AU 5016490 A	30-08-1990
		CA 2009046 A1	27-08-1990
		DE 69008005 D1	19-05-1994
		DE 69008005 T2	18-08-1994
		DK 385534 T3	08-08-1994
		EG 18844 A	29-09-1994
		EP 0385534 A1	05-09-1990
		ES 2063241 T3	01-01-1995
		IE 63881 B1	14-06-1995
		JP 2277889 A	14-11-1990
		MA 21756 A1	01-10-1990
		NZ 232679 A	25-09-1992
		PT 93225 A ,B	31-08-1990
TR 27391 A	03-02-1995		
EP 0674942 A	04-10-1995	FR 2718059 A1	06-10-1995
		DE 69507063 D1	18-02-1999
		DE 69507063 T2	26-08-1999
		EP 0674942 A1	04-10-1995
US 4402856 A	06-09-1983	DE 3016170 A1	29-10-1981
		DE 3166906 D1	06-12-1984
		EP 0038985 A1	04-11-1981
		JP 56168831 A	25-12-1981
GB 1478788 A	06-07-1977	JP 1210296 C	29-05-1984
		JP 50142476 A	17-11-1975
		JP 58043137 B	24-09-1983
		BE 827677 A1	31-07-1975
		DE 2515176 A1	23-10-1975
		ES 436349 A1	01-01-1977
US 6733790 B1	11-05-2004	EP 1064913 A1	03-01-2001
		AU 6265000 A	22-01-2001
		WO 0101928 A1	11-01-2001
		JP 2003506323 T	18-02-2003
US 3565753 A	23-02-1971	AT 316599 B	25-07-1974
		AT 292446 B	25-08-1971
		BE 718143 A	31-12-1968
		CH 512321 A	15-09-1971
		DE 1769793 A1	21-10-1971
		DK 130082 B	16-12-1974

EPO FORM P0461

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

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

EP 04 02 6980

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.

13-05-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3565753 A		ES 356056 A1	01-04-1970
		FR 1572034 A	20-06-1969
		GB 1197406 A	01-07-1970
		JP 51014602 B	11-05-1976
		NL 6810101 A ,B	21-01-1969
		NO 127141 B	14-05-1973
		SE 349616 B	02-10-1972

GB 1343526 A	10-01-1974	JP 50034513 B	08-11-1975
		BE 770566 A1	01-12-1971
		CA 939985 A1	15-01-1974
		DE 2137574 A1	03-02-1972
		ES 393584 A1	16-09-1974
		FR 2103754 A5	14-04-1972
		IE 36793 B1	02-03-1977
		US 3803045 A	09-04-1974
		US 3965033 A	22-06-1976

EPO FORM P0461

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