

(19)



(11)

**EP 3 085 763 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**26.10.2016 Patentblatt 2016/43**

(51) Int Cl.:  
**C11D 17/00<sup>(2006.01)</sup> B01J 13/14<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **16166531.0**

(22) Anmeldetag: **22.04.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA MD**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **SCHMIEDEL, Peter  
40591 Düsseldorf (DE)**  
• **ROGGE, Bent  
40597 Düsseldorf (DE)**  
• **PANZICA, Danilo  
40721 Hilden (DE)**  
• **MOROZOVA, Olga  
40225 Düsseldorf (DE)**

(30) Priorität: **24.04.2015 DE 102015207534**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KAPSELN MIT EINER POLYMEREN MATRIX**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kapseln aus einer polymeren Matrix, die so erhaltenen Kapseln und deren Verwendung sowie flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend entsprechende Kapseln.

**EP 3 085 763 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kapseln aus einer polymeren Matrix, die so erhaltenen Kapseln und deren Verwendung sowie flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend entsprechende Kapseln.

**[0002]** Polymere oder partikuläre Wirkstoffe unterschiedlichster chemischer Natur spielen in modernen Waschmitteln eine immer größere Rolle. Hierbei handelt es sich häufig um Polymere, die die Reinigungsleistung eines Waschmittels erhöhen oder die einen Pflegeeffekt entfalten. Beispiele für solche Wirkstoffe sind beispielsweise Soil-Repellent Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Verstärker der Primärwaschkraft, Softener oder Antiknitter-Wirkstoffe. Partikuläre Wirkstoffe, welche im Stand der Technik als Bestandteil von Waschmitteln beschrieben sind, sind beispielsweise Mikrokapseln oder Mikropartikel (zum Beispiel Bentonite zur Weichpflege).

**[0003]** Bei der Formulierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln tritt häufig das Problem auf, das entsprechende polymere oder partikuläre Wirkstoffe in der Flüssigmatrix nicht löslich sind, oder aber auch nicht löslich sein sollen. Die Formulierung klarer und ästhetisch ansprechender opaker Produkte ist damit in vielen Fällen nicht möglich. Zudem kann es bei der Einarbeitung bestimmter Wirkstoffe in flüssige Wasch- und Reinigungsmittel zu Unverträglichkeiten zwischen den einzelnen Wirkstoffkomponenten kommen. Dies kann zu unerwünschten Verfärbungen, Agglomerationen, Geruchsproblemen oder auch Zerstörungen der waschaktiven Wirkstoffe führen.

**[0004]** Eine Dispergierung der polymeren oder partikulären Wirkstoffe als Feststoff in flüssigen Waschoberflächenreinigungsmitteln wäre zwar möglich, führt aber in vielen Fällen zu einem wenig ästhetischen Produkt, da hier häufig der Wirkstoff in Form unregelmäßig geformter Partikel, als Flocken oder Niederschlag dispergiert ist. Zudem kann es passieren, dass sich der Wirkstoff teilweise löst und auf diese Weise zu einer Phasentrennung des Flüssigproduktes führt. Der Verbraucher verlangt jedoch flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die auch nach Lagerung und Transport zum Zeitpunkt der Anwendung optisch ansprechend aussehen und auch optimal ihre Wirkung entfalten. Dies bedingt, dass sich die Inhaltsstoffe des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels zuvor weder abgesetzt, zersetzt oder verflüchtigt haben.

**[0005]** Die Herstellung wirkstoffbeladener Kapseln ist beispielsweise in WO 2006/034758 A1 beschrieben. Hier wird eine Lösung aus dem polymeren Matrixmaterial hergestellt. In diese Lösung wird insbesondere ein Enzym als Wirkstoff eingebracht. Anschließend erfolgt die Vernetzung des Polymers in einem Härtebad, wodurch es zur Ausbildung der wirkstoffbeladenen polymeren Matrix kommt.

**[0006]** Matrixkapseln mit aktiven Inhaltsstoffen sind auch in WO 2007/017070 A1 beschrieben. Die Matrix umfasst Aluminiumsilikat und eine Kieselsäure, so dass sie sich im Waschprogramm rückstandsfrei auflöst.

**[0007]** Ein solches, aus dem Stand der Technik bekanntes Verfahren ist anwendbar, solange der Wirkstoff die Viskosität der Polymer-Wirkstoff-Mischung nicht zu stark erhöht, sodass die erhaltene Polymer-Wirkstoff-Mischung prozessierbar bleibt. Unter anderem dadurch ist die zu erreichende Wirkstoffkonzentration in den Kapseln eingeschränkt.

**[0008]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Kapseln aus einer polymeren Matrix und einem Wirkstoff, welche größere Mengen eines Wirkstoffes enthalten, als dies mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren möglich ist. Diese Kapseln können dann in ein Flüssigwaschmittel eingebracht werden, das in ästhetisch ansprechender und für den Verbraucher erkennbarer Form die Kapseln und damit den Wirkstoff aufweist.

**[0009]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Aufgabe gelöst wird, indem eine Lösung eines Polymers mit einer Lösung oder Suspension, welche den Wirkstoff umfasst, in Kontakt gebracht wird. In einer ersten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung von Kapseln aus einer polymeren Matrix und einem Wirkstoff, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen einer fließfähigen Lösung wenigstens eines Polymers,
- b) Bereitstellen einer Lösung oder Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs,
- c) In-Kontakt bringen der Lösung aus Schritt a) mit der Suspension aus Schritt b) und
- d) Vernetzen des Polymers.

**[0010]** Eine Suspension ist dabei ein heterogenes Stoffgemisch aus einer Flüssigkeit und darin fein verteilten Festkörpern (vorliegend dem wenigstens einen Wirkstoff), die in der Flüssigkeit (Suspendiermittel) aufgeschlämmt und in der Schwebe gehalten werden. Suspensionen in Wasser bezeichnet man häufig auch als Aufschlämme oder (aus dem Englischen) Slurry

**[0011]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Kapseln aus einer polymeren Matrix und einem Wirkstoff hergestellt werden können, welche einen hohen Wirkstoffgehalt aufweisen.

**[0012]** Ein hoher Wirkstoffgehalt zeigt sich in dem Massenverhältnis von Matrix zu Wirkstoff. Das Massenverhältnis von Matrix zu Wirkstoff, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht werden kann, beträgt 1:1 bis 1:60 insbesondere 1:3 bis 1:50, besonders bevorzugt 1:5 bis 1:40. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit möglich

Kapseln herzustellen, die einen höheren Anteil an Wirkstoff im Verhältnis zur Matrix aufweisen, oder wenigstens Matrix und Wirkstoff im selben Anteil umfassen. Das Massenverhältnis bezieht sich erfindungsgemäß auf die Trockenmasse der Matrix und des Wirkstoffes. Der Gewichtsanteil, der sich durch gegebenenfalls enthaltene Lösungsmittel ergibt, wird nicht berücksichtigt.

5 **[0013]** Die Kapseln umfassen erfindungsgemäß eine polymere Matrix. Ist in der vorliegenden Anmeldung von Matrix die Rede, so ist hierunter das vernetzte polymere Material zu verstehen, aus welchem die Matrix besteht. Der Begriff Polymer beschreibt das Material der Matrix, jedoch im unvernetzten Zustand.

**[0014]** Erfindungsgemäß wird in einem ersten Schritt zunächst eine fließfähige Lösung eines Polymers bereitgestellt. Wenigstens ein Polymer wird hierfür in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Vorzugsweise handelt es sich um eine 10 0,5 bis 10 %-ige Polymerlösung, bevorzugt um eine 0,5 bis 5 %-ige Lösung, besonders bevorzugt um eine 1 bis 2 %-ige Lösung. Dabei bedeutet eine 1 %-ige Lösung, dass bezogen auf 100 Gew.-% der Lösung 1 Gew.-% des wenigstens einen Polymers enthalten ist.

**[0015]** Erfindungsgemäß kann die Polymermatrix ein Polymer umfassen und insbesondere daraus bestehen. Es ist erfindungsgemäß jedoch ebenfalls möglich, dass eine Mischung aus zwei oder mehreren Polymeren zur Herstellung der fließfähigen Lösung in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, sodass die polymere Matrix mehrere Polymere umfasst, oder daraus besteht. Dabei kann das wenigstens eine Polymer wenigstens ein natürliches und/oder wenigstens ein synthetisches Polymer sein. Bevorzugt umfasst das Polymer wenigstens ein natürliches Polymer, insbesondere umfasst es ein natürliches Polymer und besonders bevorzugt ist das Polymer ein natürliches Polymer. Das natürliche Polymer kann beispielsweise Carrageenan, Alginat, Pektin, Guar, Gelatine und/oder Gelan 20 Gum sein.

**[0016]** Alginat ist ein natürlich vorkommendes Salz der Alginsäure und kommt in allen Braunalgen (Phaeophyceae) als Zellbestandteil vor. Alginate sind saure, Carboxy-Gruppen enthaltende Polysaccharide mit einem relativen Molekulargewicht  $M_r$  von circa 200.000, bestehend aus D-Mannuronsäure und L-Guluronsäure in unterschiedlichen Verhältnissen, welche mit 1,4-glykosidischen Bindungen verknüpft sind. Die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Magnesiumalginat 25 sind wasserlöslich. Die Viskosität von Alginat-Lösungen hängt unter anderem von der Molmasse und vom Gegenion ab. Calciumalginat bilden zum Beispiel bei bestimmten Mengenverhältnissen thermoirreversible Gele. Natriumalginat ergeben sehr viskose Lösungen mit Wasser und können durch Wechselwirkung mit divalenten Metallionen wie  $Ca^{2+}$  oder trivalenten Metallionen vernetzt werden. Inhaltsstoffe, die auch in der wässrigen Natriumalginatlösung enthalten sind, werden so in einer Alginatmatrix eingeschlossen.

30 **[0017]** Carrageenan ist ein Extrakt aus den zu den Floideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* und *Gigartina stellata*). In Gegenwart von  $K^+$ -Ionen oder  $Ca^{2+}$ -Ionen vernetzt Carrageenan.

**[0018]** Gellan Gum ist ein verzweigtes anionisches mikrobielles Heteroexopolysaccharid mit einer tetrasaccharidischen Grundeinheit, bestehend aus den Monomeren Glucose, Glucuronsäure und Rhamnose, wobei jede Grundeinheit mit einem L-Glyceat und jede zweite Grundeinheit mit einem Acetat verestert ist. Gellan Gum vernetzt in Gegenwart 35 von  $K^+$ -Ionen,  $Na^+$ -Ionen,  $Ca^{2+}$ -Ionen oder  $Mg^{2+}$ -Ionen.

**[0019]** Pektine sind pflanzliche Polysaccharide, genauer Polyuronide, die im Wesentlichen aus  $\alpha$ -1,4-glykosidisch verknüpften D-Galactoronsäure Einheiten bestehen. Neben  $\alpha$ -1,4-Verbindungen befindet sich meist auch ein geringer Anteil an  $\beta$ -1,4-glykosidischen Bindungen, über welche die Galactoronsäure Monomere miteinander verknüpft sind.

**[0020]** Guar, oder Guargummi ist ein Polysaccharid, welches aus der Guarbohne gewonnen wird.

40 **[0021]** Gelatine ist ein Stoffgemisch aus geschmacksneutralem tierischem Protein. Hauptbestandteil ist denaturiertes beziehungsweise hydrolysiertes Collagen, das aus dem Bindegewebe verschiedener Tierarten, vor allem Schweinen und Rindern, produziert wird. Da Gelatine die essentielle Aminosäure Tryptophan fehlt, gilt es nicht als vollwertiges Protein. In Wasser quillt Gelatine und löst sich beim Erwärmen ab etwa 50 °C auf.

**[0022]** Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Polymer ein Hydrokolloid ist. Hydrokolloide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polysaccharide und/oder Proteine, die in Wasser als Kolloide in Lösung gehen und ein hohes Vermögen zur Gel-Bildung zeigen. Beispielsweise sind Hydrokolloide ausgewählt aus Stärkemehl, Cellulose, Pektine, Gummi Arabicum, Galactomanane wie Guarkernmehl, Carubin aus dem Johannisbrotbaum, Aggar, Carrageenan, Alginat, Gelatin, Caseinat, Xanthan oder Dextran.

**[0023]** Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine Polymer ausgewählt aus Alginat, Agar, Carrageenan, Pectin und/oder Guar, wobei Carrageenan und/oder Alginat nochmals bevorzugt sind.

**[0024]** Zur Bereitstellung einer fließfähigen Lösung, welche das wenigstens eine Polymer umfasst, wird vorzugsweise Wasser als Lösungsmittel eingesetzt. Geeignete Bedingungen, unter denen eine entsprechende Lösung hergestellt werden kann, sind dem Fachmann bekannt. Fließfähig im Sinne der vorliegenden Anmeldung bedeutet, dass die Lösung in üblichen Prozessen verarbeitbar ist und mit der Suspension des Wirkstoffes in Kontakt gebracht und insbesondere mit dieser vermischt werden kann.

55 **[0025]** Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst in Schritt b) das Bereitstellen einer Suspension des Wirkstoffes. Polymere Matrix und Wirkstoff weisen dabei vorzugsweise voneinander verschiedene Eigenschaften auf. In der Kapsel ist der Wirkstoff in das polymere Netzwerk der Matrix eingebettet.

**[0026]** Der Wirkstoff wird im erfindungsgemäßen Verfahren in einer Suspension bereitgestellt. Hierfür wird der Wirkstoff in ein Nicht-Lösungsmittel eingebracht, wobei das Nicht-Lösungsmittel mit dem Lösungsmittel des Polymers mischbar ist. Da das wenigstens eine Polymer üblicherweise in Wasser gelöst wird, ist das Nicht-Lösungsmittel des Wirkstoffes insbesondere eine wassermischbare Flüssigkeit und ist vorzugsweise ausgewählt aus Propylenglycol, Glycerin, Ethanol und/oder Isopropanol.

**[0027]** Wird der Wirkstoff in ein geeignetes Nicht-Lösungsmittel eingebracht, so erhält man eine Suspension. Eine Suspension ist dabei ein heterogenes Stoffgemisch aus einer Flüssigkeit (dem Nicht-Lösungsmittel) und darin fein verteilten Festkörpern, nämlich dem Wirkstoff. Nicht-Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass es sich hierbei um eine Flüssigkeit (bei Raumtemperatur) handelt, in welcher der wenigstens eine Wirkstoff nur zu 5 Gew.-% oder weniger, insbesondere zu 3 Gew.-% oder weniger, insbesondere zu 1 Gew.-% oder weniger bei Raumtemperatur (20 °C) löslich ist.

**[0028]** Der Anteil des Wirkstoffes in der Suspension beträgt vorzugsweise 10 % a.i. (active ingredient) oder mehr, insbesondere 10 % a.i. bis 40 % a.i. und besonders bevorzugt 12 % a.i. bis 20 % a.i. jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Suspension. A.i. bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung den Anteil an Aktivsubstanz (a.s.), welcher in der Suspension vorliegt. Der Anteil an eventuell weiterhin enthaltenen Inhaltsstoffen wird nicht berücksichtigt. Beträgt der Anteil weniger als 10 % a.i., so ist der erhaltene Anteil an Wirkstoff im Endprodukt gering. Beträgt der Anteil mehr als 40 % a.i. kann die Viskosität der Suspension/ Lösung zu groß werden, so dass die Schritte c) und d) des Verfahrens nicht mehr ohne zeitliche Verzögerung durchgeführt werden können. Ein Anteil von 20 % a.i. hat sich als gut verarbeitbar bei gleichzeitig guter Wirksamkeit im Endprodukt erwiesen.

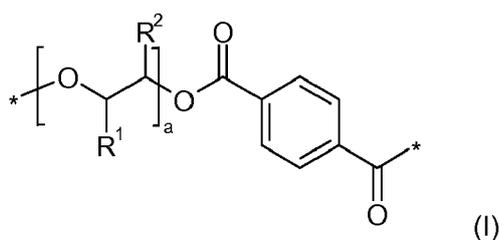
**[0029]** Erfindungsgemäß kann die Kapsel einen oder mehrere Wirkstoffe umfassen. Bevorzugt enthält sie einen Wirkstoff. Der wenigstens eine Wirkstoff kann polymer oder partikulär sein. Beispiele für entsprechende polymere Wirkstoffe sind Soil-Repellent-Polymere (insbesondere anionische oder auch nicht-ionische Terephthalate), Vergrauungsinhibitoren (insbesondere Cellulosederivate),

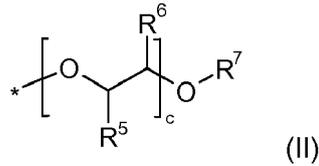
**[0030]** Verstärker der Primärwaschkraft (insbesondere PEI und/oder PVP sowie deren Derivate), Softener (beispielsweise modifizierte Siloxane), Antikitter-Wirkstoffe (beispielsweise Siloxane) sowie Enzyme (insbesondere Cellulase, Amylase und Lipasen). Partikuläre Wirkstoffe sind beispielsweise Mikrokapseln, Mikropartikel (zum Beispiel Bentonit zur Weichpflege) oder Nanopartikel.

**[0031]** Insbesondere bei quellenden Wirkstoffen, die bei Kontakt mit Wasser aufquellen, können Kapseln mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren nicht hergestellt werden. Werden in diesem Fall Polymer und Wirkstoff in Wasser gelöst bzw. dispergiert, quillt der Wirkstoff auf und es entsteht ein Gemisch, welches nicht mehr zu Kapseln weiterverarbeitet werden kann.

**[0032]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht nun, dass auch quellende Wirkstoffe in eine Kapsel eingebracht werden können. Entsprechende Kapseln können in flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel eingebracht werden, sodass das erfindungsgemäße Verfahren erstmals die Bereitstellung von quellenden Wirkstoffen in Kapseln für flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel ermöglicht. Insbesondere bei polymeren und besonders bei quellenden Wirkstoffen ist es vorteilhaft, wenn der Anteil des Wirkstoffs in der Suspension 40 % a.i. oder weniger, insbesondere 30 % a.i. oder weniger, besonders 20 % a.i. oder weniger beträgt. Insbesondere bei polymeren Wirkstoffen kann es bei zu hohen Konzentrationen zu einem Kollabieren des Polymerknäuels kommen, der sich dann auch bei einer anschließenden Verdünnung nicht wieder expandiert. Hierdurch wird die Wirksamkeit reduziert.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Wirkstoff daher ein quellender Wirkstoff, insbesondere wenigstens ein Soil-Repellent-Polymer und/oder wenigstens ein Vergrauungsinhibitor wie beispielsweise ein Cellulose-Derivat, wie Methycellulose, Carboxymethylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose. Soil-Repellent-Polymere verringern die Wiederanschmutzung von Textilien nach dem Waschen. Bevorzugt weisen diese eine Phthalat-Gruppe auf. Bevorzugt ist das Polymer ein Polyester, enthaltend mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (II)

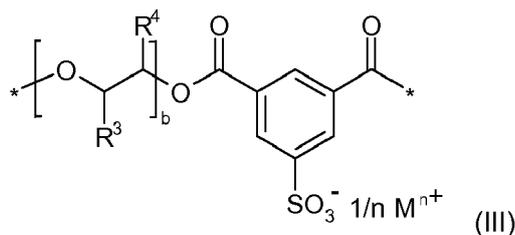
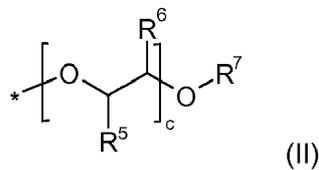
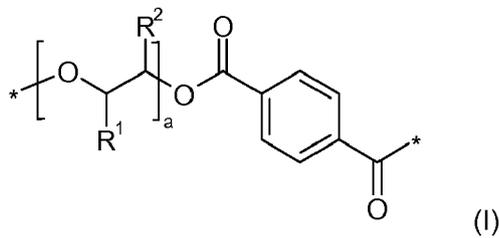




worin

10 a und c unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 200 steht,  
 11  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - oder  $C_2$ - $C_{18}$ -n-Alkylgruppe oder  
 12  $C_3$ - oder  $C_4$ - $C_{18}$ -iso-Alkylgruppe steht,  
 13  $R^7$  für eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - oder  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe oder für eine lineare oder verzweigte  $C_2$ - oder  
 14  $C_3$ - $C_{30}$ -Alkenylgruppe, für eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, für eine  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylgruppe oder  
 15 für eine  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylalkylgruppe steht.

16 **[0034]** Ganz besonders bevorzugt ist das Soil-Repellent-Polymer wenigstens ein anionischer Polyester, enthaltend  
 17 mindestens eine Struktureinheit der Formel (I), mindestens eine Struktureinheit der Formel (II) und mindestens eine  
 18 Struktureinheit der Formel (III)



worin

46 a, b und c unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 200 steht,  
 47  $1/n M^{n+}$  für ein Äquivalent eines Kations mit der Ladungszahl n steht mit  $n = 1, 2$  oder  $3$ ,  
 48  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - oder  $C_2$ - $C_{18}$ -n-Alkylgruppe  
 49 oder  $C_3$ - oder  $C_4$ - $C_{18}$ -iso-Alkylgruppe steht,  
 50  $R^7$  für eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - oder  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe oder für eine lineare oder verzweigte  $C_2$ - oder  
 51  $C_3$ - $C_{30}$ -Alkenylgruppe, für eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, für eine  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylgruppe oder  
 52 für eine  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylalkylgruppe steht. Dieser bevorzugte Polyester wird im Folgenden als anionischer Polyester  
 53 bezeichnet.

54 **[0035]** Eine mit einem \* gekennzeichnete chemische Bindung in den Formeln (I), (II), (III) bedeutet eine freie Valenz  
 55 des betreffenden Strukturelements, die im Polymerrückgrat des Polyesters eine Esterverknüpfung ausbildet, beispie-

## EP 3 085 763 A1

weise entweder mit einem der besagten Strukturelemente der Formeln (I) oder der Formel (III) oder mit einem weiteren zumindest bivalenten Strukturelement. Zur Ausbildung eines Polymerterminus binden besagte Valenzen der Formel (I) bzw. (III) unter Bildung einer Esterverknüpfung an das Strukturelement der Formel (II) oder an ein weiteres, monovalentes Strukturelement.

5 **[0036]** Bei den erfindungsgemäßen (bevorzugt anionischen) Polyestern handelt es sich um Copolyester, die zumindest aus Monomeren gebildet werden können, die nach einer Polymerisationsreaktion entsprechende Struktureinheiten der Formeln (I) und (II) und bevorzugt (III) zumindest im Polymerrückgrat ergeben. Derartige Polyester können beispielsweise erhalten werden durch Polykondensation von Terephthalsäuredialkylester (und bevorzugt 5-Sulfoisophthalsäuredialkylester und Alkylenglykolen und optional Polyalkylenglykolen (bei a, b und/oder  $c > 1$ ) und einseitig endverschlossenen Polyalkylenglykolen. Die Synthese der erfindungsgemäßen, bevorzugt anionischen, Polyester kann nach bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise indem man die oben genannten Komponenten unter Zusatz eines Katalysators zunächst bei Normaldruck erhitzt und dann die erforderlichen Molekulargewichte im Vakuum durch Abdestillieren übers-töchiometrischer Mengen der eingesetzten Glykole aufbaut. Für die Reaktion eignen sich die bekannten Umesterungs- und Kondensationskatalysatoren, wie beispielsweise Titan-tetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Alkali- oder Erdalkalime-tallalkoholate oder Antimontrioxid/Calciumacetat. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf EP 442 101 verwiesen. Die besagten Struktureinheiten können entweder im Block oder statistisch verteilt im Polyester-molekül des besagten anionischen Polyesters vorliegen.

**[0037]** Wiederum bevorzugt enthält der, besonders bevorzugt anionische, Polyester jeweils im Zahlenmittel

20 zwischen 1 und 25, insbesondere zwischen 1 bis 10, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5, Struktureinheiten der Formel (I) und  
zwischen 0,05 und 15, insbesondere zwischen 0,1 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 0,25 und 3, Struk-tureinheiten des Formel (II) und  
wenn anionisch besonders bevorzugt zwischen 1 und 30, insbesondere zwischen 2 und 15, besonders bevorzugt  
25 zwischen 3 und 10, Struktureinheiten der Formel (III).

**[0038]** Die, bevorzugt anionischen, Polyester, enthaltend die Struktureinheiten (I), (II) und bevorzugt (III) (und gege-benenfalls (IV) vide supra), haben bevorzugt zahlenmittlere Molekulargewichte im Bereich von 700 bis 50.000 g/mol, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht bestimmt werden kann mittels Größenausschlusschromatographie in wäss-riger Lösung unter Verwendung einer Kalibrierung mit Hilfe eng verteilter Polyacrylsäure-Na-Salz-Standards. Bevorzugt liegen die zahlenmittleren Molekulargewichte im Bereich von 800 bis 25.000 g/mol, insbesondere 1.000 bis 15.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.200 bis 12.000 g/mol.

30 **[0039]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn  $1/n \text{ Mn}^+$  gemäß Formel (III) für  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $1/2 \text{ Mg}^{2+}$ ,  $1/2 \text{ Ca}^{2+}$ ,  $1/3 \text{ Al}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl- oder Tetraalkylammonium steht, wobei es sich bei den Alkylresten der Ammo-niumionen um  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl- oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Hydroxyalkylreste oder deren beliebige Mischungen handelt.

35 **[0040]** Bevorzugt sind anionische Polyester, in denen entsprechend in Formeln (I), (II) und (III)

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder Methyl,  
 $\text{R}^7$  für Methyl, und/oder

40 a, b und c unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 200, insbesondere 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 5, außerordentlich bevorzugt a und b = 1, bedeuten und/oder c eine Zahl von 2 bis 10 ist.

**[0041]** Wiederum bevorzugt enthält das, besonders bevorzugt anionische, Polyester jeweils im Zahlenmittel

45 zwischen 1 und 25, insbesondere zwischen 1 bis 10, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5, Struktureinheiten der Formel (I) und  
zwischen 0,05 und 15, insbesondere zwischen 0,1 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 0,25 und 3, Struk-tureinheiten des Formel (II) und  
besonders bevorzugt zusätzlich zwischen 1 und 30, insbesondere zwischen 2 und 15, besonders bevorzugt zwischen  
50 3 und 10, Struktureinheiten der Formel (III).

**[0042]** Ganz besonders bevorzugt sind anionische Polyester, in denen entsprechend in Formeln (I), (II) und (III)

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder Methyl,  
55  $\text{R}^7$  für Methyl, und

a, b und c unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 oder 2 bis 200, insbesondere 1 oder 2 bis 20, besonders bevorzugt 1 oder 2 bis 5, außerordentlich bevorzugt a und b = 1, bedeuten und c eine Zahl von 2 bis 10 ist,

enthalten, wobei die in den suspendierten Feststoffpartikeln enthaltene Gesamtmenge des besagten anionischen Polyesters im Zahlenmittel zwischen 1 und 25, insbesondere zwischen 1 bis 10, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5, Struktureinheiten der Formel (I)

zwischen 0,05 und 15, insbesondere zwischen 0,1 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 0,25 und 3, Struktureinheiten der Formel (II)

zwischen 1 und 30, insbesondere zwischen 2 und 15, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10, Struktureinheiten der Formel (III).

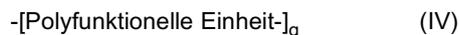
**[0043]** Derartige Polyester können beispielsweise erhalten werden durch Polykondensation von Terephthalsäuredialkylester, 5-Sulfoisophthalsäuredialkylester, Alkylenglykolen, optional Polyalkylenglykolen (bei a, b und/oder c > 1) und einseitig endverschlossenen Polyalkylen-glykolen (entsprechend Einheit der Formel II).

**[0044]** Als Einheit der Formel (I) kommt ein Ester von Terephthalsäure mit einem oder mehreren difunktionellen, aliphatischen Alkoholen in Frage, bevorzugt verwendet werden hierbei Ethylenglykol ( $R_1$  und  $R_2$  jeweils H) und/oder 1,2-Propylenglykol ( $R_1 = H$  und  $R_2 = -CH_3$  oder umgekehrt) und/oder kürzerkettige Polyethylenglykole und/oder Poly[ethylenglykol-copropylenglykol] mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 100 bis 2000 g/mol.

**[0045]** Als nichtionisch einseitig verschlossene Polyalkylenglykolmonoalkylether gemäß Einheit der Formel (II) bevorzugt verwendet werden Poly[ethylenglykol-co-propylenglykol]-monomethylether mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 100 bis 2000 g/mol und Polyethylenglykolmonomethylether der allgemeinen Formel  $CH_3-O-(C_2H_4O)_n-H$  mit  $n = 1$  bis 99, insbesondere 1 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 10. Da durch Einsatz solcher einseitig verschlossener Ether das theoretische bei quantitativem Umsatz zu erzielende maximale mittlere Molekulargewicht einer Polyesterstruktur vorgegeben wird, gilt als bevorzugte Einsatzmenge der Struktureinheit (II) diejenige, die zum Erreichen bevorzugten mittleren Molekulargewichte (vide supra) notwendig ist.

**[0046]** Als Einheit der Formel (III) kommt ein Ester von 5-Sulfoisophthalsäure mit einem oder mehreren difunktionellen, aliphatischen Alkoholen in Frage, bevorzugt verwendet werden hierbei die vorgenannten.

**[0047]** In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung enthält der, bevorzugt anionische,) Polyester zusätzlich mindestens eine Struktureinheit der Formel IV,



in der

g für eine Zahl von 0 bis 5 steht,

Polyfunktionelle Einheit für eine Einheit mit 3 bis 6 freien Valenzen, die über Estergruppen an die Polymerstruktur binden können.

**[0048]** Außer linearen Polyestern, die aus den Struktureinheiten (I), (II) (und bevorzugt (III)) resultieren, ist erfindungsgemäß auch der Einsatz vernetzter oder verzweigter Polyesterstrukturen. Ausgedrückt wird dies durch die Anwesenheit einer vernetzend wirkenden polyfunktionellen Struktureinheit (IV) mit mindestens drei bis maximal 6 zur Veresterungsreaktion befähigten funktionellen Gruppen. Als funktionelle Gruppierungen können dabei beispielsweise Säure-, Alkohol-, Ester-, Anhydrid- oder Epoxygruppen benannt werden. Dabei sind auch unterschiedliche Funktionalitäten in einem Molekül möglich. Als Beispiele können hierfür Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gallussäure, besonders bevorzugt 2,2-Dihydroxymethylpropionsäure dienen. Weiterhin können mehrwertige Alkohole wie Pentaerythrol, Glycerin, Sorbitol und/oder Trimethylolpropan eingesetzt werden. Auch kann es sich dabei um mehrwertige aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, wie Benzol-1,2,3-tricarbonsäure (Hemimellithsäure), Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (Trimellithsäure), oder Benzol-1,3,5-tricarbonsäure (Trimesithsäure) handeln. Der Gewichtsanteil an vernetzenden Monomeren, bezogen auf die Gesamtmasse des anionischen Polyesters, kann beispielsweise bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 3 Gew.-% betragen.

**[0049]** Bevorzugt werden erfindungsgemäß festförmige (besonders bevorzugt anionische) Polyester, die Erweichungspunkte oberhalb 40 °C aufweisen, eingesetzt; sie haben bevorzugt einen Erweichungspunkt zwischen 50 und 200 °C, besonders bevorzugt zwischen 80 °C und 150 °C und außerordentlich bevorzugt zwischen 100 °C und 120 °C.

**[0050]** Ferner kann der wenigstens eine Wirkstoff mindestens einen Vergrauungsinhibitor umfassen. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel teilhydrolysierte Stärke. Na-Carboxy-methylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

**[0051]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit erstmals die Herstellung von mit einem Wirkstoff beladenen Matrixkapseln, wobei der Wirkstoff in Gegenwart von Wasser quellende Eigenschaften aufweist. Somit ist es möglich, dass entsprechende Wirkstoffe stabil in flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel eingebracht werden können. Zudem ist die Herstellung besonders hochbelasteter Matrixkapseln möglich. In den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kapseln ist es möglich ein hohes Massenverhältnis von Matrix zu Wirkstoff zu erhalten. Das Massenverhältnis von Matrix zu Wirkstoff in der Kapsel beträgt insbesondere 1:1 bis 1:60, bevorzugt 1:3 bis 1:50 und besonders bevorzugt 1:5 bis 1:40. Das Massenverhältnis bezieht sich erfindungsgemäß auf die Trockenmasse der Matrix und des Wirkstoffes. Der Gewichtsanteil, der sich durch gegebenenfalls enthaltene Lösungsmittel ergibt, wird nicht berücksichtigt.

**[0052]** Neben dem wenigstens einen Wirkstoff kann die Suspension aus Schritt b) auch wenigstens einen weiteren Inhaltsstoff, der insbesondere ausgewählt ist aus Weichmacher, Plastifizierhilfsmittel, Enzym, Enzymstabilisator, Komplexbildner für Metalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Amino-hydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Farbübertragungsinhibitor, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyridin-N-oxid, Schauminhibitor, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, optischer Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate, Riechstoffe oder Dichtestellmittel, oder Mischungen aus diesen, aufweisen.

**[0053]** Gegebenenfalls zusätzlich enthaltene Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Pullulanase, Mannanase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase, Pektatlyase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich.

**[0054]** Die einsetzbare Lipase kann aus Humicola lanuginosa, aus Bacillus-Arten, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, AmanoQLipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl® und Termamyl® handelsüblich.

**[0055]** Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist.

**[0056]** Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüber hinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in erfindungsgemäß suspendierten, besagten festförmigen Partikeln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

**[0057]** Erfindungsgemäß werden die fließfähige Lösung, sowie die Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs miteinander in Kontakt gebracht. Vorzugsweise werden die beiden Flüssigkeiten miteinander vermischt. Dies kann beispielsweise in einem statischen oder dynamischen Mischer mit geringem Eigenvolumen erfolgen. Dieser arbeitet vorzugsweise kontinuierlich. Dabei soll die Durchmischung möglichst rasch erfolgen. Durch das in Kontakt bringen der Lösung mit der Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs gelangen auch Wassermoleküle in Kontakt mit dem Wirkstoff. Handelt es sich hierbei um einen quellenden Wirkstoff, so kann es auch in diesem Schritt zu einem Aufquellen kommen. Daher ist es notwendig, dass das in Kontakt bringen und die Ausbildung von Tropfen ebenso wie das anschließende Vernetzen des Polymers rasch, also unmittelbar nacheinander ohne zeitliche Verzögerung erfolgt. Dies wird beispielsweise durch ein geringes Eigenvolumen eines statischen oder dynamischen Mixers ermöglicht.

**[0058]** Nach dem in Kontakt bringen, vorzugsweise dem Vermischen, erfolgt das Vernetzen des Polymers, beispielsweise in einem Vernetzungsbad. Wie bereits ausgeführt sollte dies ohne zeitliche Verzögerung nach dem in Kontakt bringen erfolgen. Somit ist die Herstellung hochbelasteter Matrixkapseln möglich, wobei der Wirkstoff auch quellende Wirkstoffe umfassen kann.

**[0059]** Das Vernetzen des Polymers kann beispielsweise in Anwesenheit von Kationen erfolgen, insbesondere wird das Polymer in Anwesenheit wenigstens eines Salzes eines Alkali und/oder Erdalkalimetalles vernetzt. Insbesondere werden ein Kalziumsalz und/oder ein Kaliumsalz zur Vernetzung des Polymers eingesetzt.

**[0060]** In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Kapseln aus einer polymeren Matrix und einem Wirkstoff, welcher nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Insbesondere handelt es sich bei den Kapseln um solche, die ein Massenverhältnis von Matrix zu Wirkstoff 1:1 bis 1:60, insbesondere 1:3 bis 1:50, besonders bevorzugt 1:5 bis 1:40 aufweisen. Das Massenverhältnis bezieht sich erfindungsgemäß auf die Trockenmasse der Matrix und des Wirkstoffes. Der Gewichtsanteil, der sich durch gegebenenfalls enthaltene Lösungsmittel ergibt, wird nicht berücksichtigt.

**[0061]** Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer solchen Kapsel in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel, ebenso wie ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, welches die Kapseln, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden umfasst.

**[0062]** Ein entsprechendes erfindungsgemäßes flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel enthält polymere Wirkstoffe

in ästhetischer für den Verbraucher nachvollziehbarer Form. Es zeichnet sich durch ein ästhetisches Produktdesign auf, da die Wirkstoffe in Form optisch ansprechender Perlen vorliegen. Erfindungsgemäß ist es daher auch möglich, dass die Kapseln neben Polymer und Wirkstoff einen Farbstoff umfassen, wodurch die Kapseln ein für das menschliche Auge sichtbaren optischen Farbeindruck erhalten.

**[0063]** Gewünschtenfalls kann man auf die Oberfläche der Kapseln Farbstoffe aufbringen, wobei diese verschiedenfarbig eingefärbt werden können. Es ist auch möglich, wenigstens einen Farbstoff in das Polymer oder die Suspension des wenigstens einen Wirkstoffes einzubringen, so dass sich der Farbstoff im Inneren der Kapsel befindet. In beiden Fällen wird erfindungsgemäß von einem Färben oder Einfärben der Kapseln gesprochen.

**[0064]** In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Kapseln mit einer nicht-weißen Farbe gefärbt. Als Farbstoffe bevorzugt sind dabei Acid Red 18 (CI 16255), Acid Red 26, Acid Red 27, Acid Red 33, Acid Red 51, Acid Red 87, Acid Red 88, Acid Red 92, Acid Red 95, Acid Red 249 (CI 18134), Acid Red 52 (CI 45100), Acid Violet 126, Acid Violet 48, Acid Violet 54, Acid Yellow 1, Acid Yellow 3 (CI 47005), Acid Yellow 11, Acid Yellow 23 (CI 19140), Acid Yellow 3, Direct Blue 199 (CI 74190), Direct Yellow 28 (CI 19555), Food Blue 2 (CI 42090), Food Blue 5:2 (CI 42051:2), Food Red 7(01 16255), Food Yellow 13 (CI 47005), Food Yellow 3 (CI 15985), Food Yellow 4 (CI 19140), Reactive Green 12, Solvent Green 7 (CI 59040). Besonders bevorzugte Farbstoffe sind wasserlösliche Säurefarbstoffe, beispielsweise Food Yellow 13 (Acid Yellow 3, CI 47005), Food Yellow 4 (Acid Yellow 23, CI 19140), Food Red 7 (Acid Red 18, CI 16255), Food Blue 2 (Acid Blue 9, CI 42090), Food Blue 5 (Acid Blue 3, CI 42051), Acid Red 249 (CI 18134), Acid Red 52 (CI 45100), Acid Violet 126, Acid Violet 48, Acid Blue 80(01 61585), Acid Blue 182, Acid Blue 182, Acid Green 25 (CI 61570), Acid Green 81. Ebenso bevorzugt eingesetzt werden auch wasserlösliche Direkt-Farbstoffe, beispielsweise Direct Yellow 28 (CI 19555), Direct Blue 199 (CI 74190) und wasserlösliche Reaktiv-Farbstoffe, beispielsweise Reactive Green 12, sowie die Farbstoffe Food Yellow 3 (CI 15985), Acid Yellow 184. Ebenso bevorzugt eingesetzt werden wässrige Dispersionen folgender Pigment-Farbstoffe, Pigment Black 7 (CI 77266), Pigment Blue 15 (CI 74160), Pigment Blue 15:1 (CI 74160), Pigment Blue 15:3 (CI 74160), Pigment Green 7 (CI 74260), Pigment Orange 5, Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 122 (CI 73915), Pigment Red 179 (CI 71130), Pigment Red 184 (CI 12487), Pigment Red 188 (CI 12467), Pigment Red 4 (CI 12085), Pigment Red 5 (CI 12490), Pigment Red 9, Pigment Violet 23 (CI 51319), Pigment Yellow 1 (CI 28 11680), Pigment Yellow 13 (CI 21100), Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 3 (CI 11710), Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83 (CI 21108), Pigment Yellow 97. In bevorzugten Ausführungsformen werden folgende Pigmentfarbstoffe in Form von Dispersionen eingesetzt: Pigment Yellow 1 (CI 11680), Pigment Yellow 3 (CI 11710), Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 5 (CI 12490), Pigment Red 181 (CI 73360), Pigment Violet 23 (CI 51319), Pigment Blue 15:1 (CI 74160), Pigment Green 7 (CI 74260), Pigment Black 7 (CI 77266). In ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen werden wasserlösliche Polymerfarbstoffe, beispielsweise Liquitint RTM, Liquitint Blue HP.RTM., Liquitint Blue 65.RTM., Liquitint Patent Blue.RTM., Liquitint Royal Blue.RTM., Liquitint Experimental Yellow 8949- 43.RTM., Liquitint Green HMC.RTM., Liquitint Yellow II.RTM. und Mischungen daraus eingesetzt.

**[0065]** Die Kapseln weisen vorzugsweise einen Durchmesser im Bereich von 0,3 mm bis 5 mm, insbesondere von 0,5 mm bis 3 mm, besonders bevorzugt von 1 mm bis 2 mm auf. In diesem Größenbereich sind Kapseln für das menschliche Auge sichtbar, werden jedoch als Hilfsstoffe und nicht als dominierend oder störend, sondern vielmehr als ästhetisch ansprechend wahrgenommen. Der angegebene Durchmesser ist der mittlere Partikeldurchmesser  $X_{50,3}$ . Bei dem mittleren Partikeldurchmesser  $X_{50,3}$  handelt es sich um das Volumenmittel der Partikel (gemessen nach Lagerung der Kapseln im Klimaschrank für 24 Stunden bei 30 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit).

**[0066]** Das erfindungsgemäße flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel weist bevorzugt eine Fließgrenze auf. Hierdurch können die erfindungsgemäßen Kapseln gleichmäßig und stabil darin suspendiert werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es ermöglicht in flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel Wirkstoffe einzubringen, die sonst nur für feste pulverförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignet sind.

**[0067]** Unter der Fließgrenze wird in der Rheologie diejenige Schubspannung (in Pa) verstanden unterhalb derer sich eine Probe ausschließlich oder zumindest weitgehend elastisch verformt, und oberhalb derer eine irreversible, zeitabhängige, plastische Verformung, also ein Fließen stattfindet. Eine solche Fließgrenze wird üblicherweise durch Messung mit einem Rheometer bei Raumtemperatur, also einer Temperatur von 20 °C bis 25 °C, insbesondere von 25 °C, bestimmt. Absolut messende Rheometer, wie beispielsweise das Rheometer AR 1000-N oder AR G2 der Firma TA Instruments ermöglichen die Ermittlung von der Messgeometrie unabhängigen und verlässlichen, absoluten Messwerten.

**[0068]** Die Fließgrenze des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels kann erfindungsgemäß beispielsweise auch mit einem Rotationsrheometer der Firma TA-Instruments, Typ AR G2 (schubspannungskontrolliertes Rheometer, Kegel-Platte Messsystem mit 40 mm Durchmesser, 2° Kegelwinkel, 20 °C) gemessen werden. Hierbei handelt es sich um ein so genanntes schubspannungskontrolliertes Rheometer. Hier werden die Proben im Rheometer mit einer mit der Zeit ansteigenden Schubspannung  $\sigma(t)$  beaufschlagt. Beispielsweise kann die Schubspannung im Laufe von 30 Minuten vom kleinstmöglichen Wert (zum Beispiel 0,01 Pa) auf zum Beispiel 100 Pa gesteigert werden. Als Funktion dieser Schubspannung  $\sigma$  wird die Deformation  $\gamma$  der Probe gemessen. Die Deformation wird in einem doppellogarithmischen Plot gegen die Schubspannung aufgetragen ( $\log \gamma$  gegen  $\log \sigma$ ). Sofern die untersuchte Probe eine Fließgrenze aufweist, kann man diese durch eine sprunghafte Änderung der Steigung der Kurve erkennen. Unterhalb einer gewissen Schub-

spannung findet man eine rein elastische Deformation. Die Steigung der Kurve  $\gamma(\sigma)$  (log-log-Plot) in diesem Bereich ist idealerweise eins. Oberhalb dieser Schubspannung beginnt viskoses Fließen und die Steigung der Kurve ist sprunghaft höher. Diejenige Schubspannung, bei der das Abknicken der Kurve erfolgt, also der Übergang von der elastischen in eine plastische Deformation, markiert die Fließgrenze. Eine bequeme Bestimmung der Fließgrenze (= Knick der Kurve) ist durch Anlegen von Tangenten an die beiden Kurventeile möglich. Proben ohne Fließgrenze weisen keinen charakteristischen Knick in der Funktion  $\gamma(\sigma)$  auf.

**[0069]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt eine Fließgrenze im Bereich von 0,01 Pa bis 10 Pa, bevorzugt von 0,1 Pa bis 5 Pa, besonders bevorzugt von 0,3 Pa bis 3 Pa auf.

**[0070]** Erfindungsgemäß umfasst das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel wenigstens ein Tensid und wenigstens ein Lösungsmittel. Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel kann somit ein oder mehrere Tenside aufweisen. Diese Tenside sind ausgewählt aus der Gruppe, die aus anionischen, kationischen, zwitterionischen, nichtionischen Tensiden sowie deren Mischungen besteht. Umfasst die Zusammensetzung mehrere Tenside, so kann es sich hierbei beispielsweise um mehrere unterschiedliche nichtionische Tenside handeln. Es ist jedoch auch möglich, dass die Zusammensetzung beispielsweise sowohl nichtionische als auch anionische Tenside umfasst. Analog gilt dies für die anderen Tenside. Vorzugsweise umfasst die Grundrezeptur wenigstens ein anionisches Tensid sowie wenigstens ein nichtionisches Tensid.

**[0071]** Umfasst das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel ein anionisches Tensid, so ist dieses bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, C<sub>12-18</sub>-Alkansulfonaten, Estersulfonaten, Alk(en)ylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten und Mischungen daraus. Es hat sich gezeigt, dass sich diese Sulfonat- und Sulfat-Tenside besonders gut zur Herstellung stabiler flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze eignen. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die als anionisches Tensid C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfassen, weisen besonders gute, dispergierende Eigenschaften auf. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C<sub>12-18</sub>-Alkansulfonate und die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

**[0072]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

**[0073]** Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

**[0074]** Es ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäße flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel eine Mischung aus Sulfonat- und Sulfat-Tensiden enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige Zusammensetzung C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate als anionisches Tensid.

**[0075]** Zusätzlich zu dem anionischen Tensid kann das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel auch Seifen enthalten. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0076]** Die anionischen Tenside sowie die Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin oder Methylethylamin.

**[0077]** Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel kann neben dem anionischen Tensid auch wenigstens ein nichtionisches Tensid aufweisen. Das nichtionische Tensid umfasst alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycoether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

**[0078]** Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen

aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel einen C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

**[0079]** Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst weiterhin ein oder mehrere Lösungsmittel. Hierbei kann es sich um Wasser und/oder nichtwässrige Lösungsmittel handeln. Bevorzugt enthält es Wasser als Hauptlösungsmittel, kann aber auch weiterhin nichtwässrige Lösungsmittel umfassen. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

**[0080]** Neben dem wenigstens einen Tensid sowie dem wenigstens einen Lösungsmittel kann das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin Gerüststoffe und/oder alkalische Substanzen umfassen. Als Gerüststoffe sind beispielsweise polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g/mol.

**[0081]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0082]** Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

**[0083]** Als Gerüststoffe, die in dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein können, sind insbesondere auch Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

**[0084]** Organische Gerüststoffe, welche weiterhin in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

**[0085]** Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymerer mit einer Molmassen von 1.000 bis 5.000 g/mol in der Grundrezeptur eingesetzt.

**[0086]** Alkalische Substanzen oder Waschkalkalien sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Chemikalien zur Anhebung und Stabilisierung des pH-Wertes der Zusammensetzung.

**[0087]** Weiterhin umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eines oder mehrere Co-Tenside und/oder einen oder mehrere Elektrolyten. Durch das Co-Tensid oder die Co-Tenside wird die micellare Struktur der Tenside verändert. Durch einen oder mehrere Elektrolyte kann diese Wirkung verstärkt werden. Hierdurch entsteht eine lamellare Struktur der Tenside. Entsprechende strukturierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze sind im Stand der Technik beispielsweise in WO 2013/064357 A1 beschrieben. Auf den Inhalt diese Anmeldung wird vollumfänglich Bezug genommen.

**[0088]** Co-Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind amphiphile Moleküle mit kleiner, hydrophiler Kopfgruppe. In einem binären System mit Wasser sind diese Co-Tenside oftmals nur schwach oder gar nicht löslich. Entsprechend bilden sie dort auch keine Micellen aus. In Gegenwart der Tenside werden die Co-Tenside in deren Assoziat eingebaut und verändern dadurch die Morphologie dieser Assoziat. Aus den Kugelmicellen werden Stäbchen- und/oder Scheibchenmicellen. Bei einem ausreichend hohem Gesamttensidgehalt kommt es zu der Ausbildung lamellarer Phasen beziehungsweise Strukturen.

**[0089]** Das Co-Tensid ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad  $\leq 3$ , aliphatischen C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoholen, aromatischen C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoholen, aliphatischen

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkoholen, Monoglyceride von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Monoglycerinether von C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen und Mischungen daraus. Weitere geeignete Co-Tenside sind 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1,2-Octandiol, Stearinmonoglycerin und Mischungen daraus.

[0090] Ebenso eignen sich Duftalkohole wie beispielsweise Geraniol, Nerol, Citronellol, Linalool, Rhodinol und andere Terpenalkohole oder Duftaldehyde wie Lilial oder Decanal als Co-Tenside.

[0091] Bevorzugte Co-Tenside sind C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit einem Alkoxyierungsgrad ≤ 3. Diese Co-Tenside werden besonders gut in die bevorzugten Assoziat aus anionischem und nichtionischem Tensid eingebaut.

[0092] Geeignete alkoxylierte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit einem Alkoxyierungsgrad ≤ 3 umfassen beispielsweise i-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H, i-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>H, C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 2 EO, C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohol mit 3 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 2 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO.

[0093] Ein Elektrolyt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein anorganisches Salz. Bevorzugte anorganische Salze umfassen Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Mischungen daraus. Besonders stabile Zusammensetzungen werden bei Einsatz von Natriumchlorid oder Mischungen von Natriumchlorid und Kaliumsulfat erhalten.

[0094] Die Zugabe des anorganischen Salzes unterstützt die Ausbildung lamellarer Strukturen. Zusätzlich hat das anorganische Salz einen Einfluss auf die Viskosität, so dass mit Hilfe des anorganischen Salzes die Viskosität der flüssigen Zusammensetzung eingestellt werden kann.

[0095] Die erfindungsgemäß hergestellten Kapseln können stabil in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln dispergiert werden. Dabei bedeutet stabil, dass die Mittel bei Raumtemperatur und bei 40 °C über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Mittel aufrahmen oder sedimentieren.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kapseln aus einer polymeren Matrix und wenigstens einem Wirkstoff umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen einer fließfähigen Lösung wenigstens eines Polymers,
- b) Bereitstellen einer Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs,
- c) In-Kontakt bringen der Lösung aus Schritt a) mit der Suspension aus Schritt b) und
- d) Vernetzen des Polymers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer ein natürliches Polymer umfasst, insbesondere daraus besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das natürliche Polymer ausgewählt ist aus Carageenan, Alginat, Pektin, Guar, Gelatine und/oder Gellan Gum.

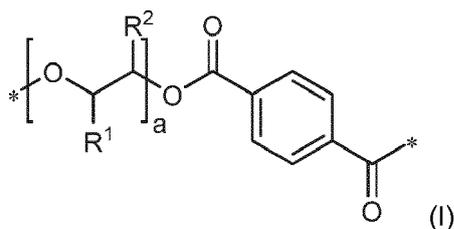
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wirkstoff ein polymerer Wirkstoff ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wenigstens eine Wirkstoff ausgewählt ist aus Soil-Repellent-Polymeren, Siloxan-Derivaten, Cellulose sowie deren Derivate, waschkraftsteigernde polymere Wirkstoffe, partikuläre Wirkstoffe, insbesondere solche in mikropartikulärer Form.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wirkstoff ein Soil-Repellent-Polymer umfasst, insbesondere ein Soil-Repellent-Polymer ist.

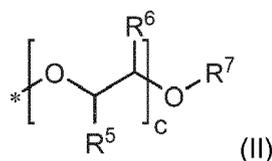
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wenigstens eine Wirkstoff ein Polyester, enthaltend mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (II)

5



10

15



worin

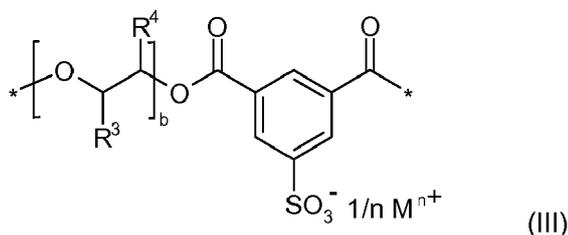
20

a und c unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 200 steht,  
 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -n-Alkylgruppe  
 oder  $\text{C}_3$ - oder  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -iso-Alkylgruppe steht,  
 $\text{R}^7$  für eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkylgruppe oder für eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_2$ - oder  
 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenylgruppe, für eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, für eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Arylgruppe  
 oder für eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Arylalkylgruppe steht, umfasst.

25

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyester anionisch ist und zusätzlich wenigsten eine Struktureinheit der Formel (III) enthält

30



35

worin

40

b für eine Zahl von 1 bis 200 steht,  $1/n \text{M}^{n+}$  für ein Äquivalent eines Kations mit der Ladungszahl n steht mit n  
 = 1, 2 oder 3,  
 $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -n-Alkylgruppe oder  $\text{C}_3$ -  
 oder  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -iso-Alkylgruppe steht.

45

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Formeln (I), (II) und (III) des Polyesters  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder Methyl stehen und/oder  $\text{R}^7$  in Formel (II) für Methyl steht.

50

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in Kontakt bringen das Vermischen der Mischung und der Suspension in einem statischen oder dynamischen Mischer umfasst.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vernetzen des Polymers in Anwesenheit wenigstens eines Salzes eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalles erfolgt.

55

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vernetzen des Polymers in Anwesenheit wenigstens eines Calcium-Salzes und/oder eines Kalium-Salzes erfolgt.

13. Kapseln aus einer polymeren Matrix und einem Wirkstoff hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche

1 bis 12.

**14.** Kapsel nach Anspruch 13 in welcher das Massenverhältnis von Matrix zu Wirkstoff 1:1 bis 1:60, insbesondere 1:3 bis 1:50, besonders 1:5 bis 1:40 beträgt.

5

**15.** Verwendung einer Kapsel nach Anspruch 13 oder 14 in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel.

**16.** Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend Kapseln gemäß Anspruch 13 oder 14.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 16 16 6531

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2006 023937 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 22. November 2007 (2007-11-22) * Absätze [0001], [0010] - [0015]; Beispiel 1 *	1-13,15, 16	INV. C11D17/00 B01J13/14
X	US 4 277 364 A (SHASHA BARUCH S ET AL) 7. Juli 1981 (1981-07-07) * Ansprüche; Beispiele *	1-4,10, 13,14	
A,D	WO 2006/034758 A1 (HENKEL KGAA [DE]; ORLICH BERNHARD [ES]; RICHTER BERND [DE]; PLANTENBER) 6. April 2006 (2006-04-06) * Ansprüche; Beispiele *	1-16	
A	WO 2013/182855 A2 (IMERYS MINERALS LTD [GB]) 12. Dezember 2013 (2013-12-12) * Beispiele *	1-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B01J C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>25. August 2016</b>	Prüfer <b>Grittern, Albert</b>
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 : nichtschriftliche 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 16 16 6531

5 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.

25-08-2016

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102006023937 A1	22-11-2007	DE 102006023937 A1	22-11-2007
			EP 2021449 A1	11-02-2009
			ES 2400529 T3	10-04-2013
15			JP 2009537678 A	29-10-2009
			US 2009075856 A1	19-03-2009
			WO 2007134977 A1	29-11-2007
	-----			
	US 4277364 A	07-07-1981	AU 504425 B2	11-10-1979
20			AU 2068876 A	22-06-1978
			BE 849592 A2	20-06-1977
			BR 7608517 A	20-12-1977
			CA 1077785 A	20-05-1980
			DD 129295 A5	11-01-1978
25			DE 2658221 A1	23-06-1977
			ES 454477 A1	01-03-1978
			FR 2336175 A1	22-07-1977
			GB 1554957 A	31-10-1979
			IN 144685 B	17-06-1978
			IT 1069270 B	25-03-1985
30			NL 7614274 A	24-06-1977
			RO 70883 A	26-06-1981
			TR 19369 A	22-01-1979
			US 4277364 A	07-07-1981
	-----			
	WO 2006034758 A1	06-04-2006	DE 102004047097 A1	06-04-2006
35			EP 1794277 A1	13-06-2007
			ES 2393788 T3	28-12-2012
			JP 2008514768 A	08-05-2008
			US 2007256251 A1	08-11-2007
			WO 2006034758 A1	06-04-2006
40	-----			
	WO 2013182855 A2	12-12-2013	EP 2858745 A2	15-04-2015
			US 2015190774 A1	09-07-2015
			WO 2013182855 A2	12-12-2013
	-----			
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 2006034758 A1 [0005]
- WO 2007017070 A1 [0006]
- EP 442101 A [0036]
- WO 2013064357 A1 [0087]