

(19)



(11)

EP 2 963 103 A1

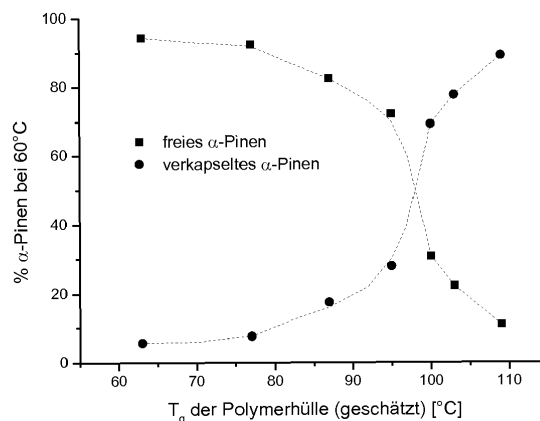
(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
06.01.2016 Patentblatt 2016/01(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) **C11D 3/50 (2006.01)**
C11D 17/00 (2006.01)(21) Anmeldenummer: **14175713.8**(22) Anmeldetag: **04.07.2014**(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(71) Anmelder:
• **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V.**
80539 München (DE)(72) Erfinder:
• **Taden, Andreas**
40597 Düsseldorf (DE)
• **Hofmeister, Ines**
40215 Düsseldorf (DE)
• **Landfester, Katharina**
55122 Mainz (DE)
• **Huchel, Ursula, Dr.**
50733 Köln (DE)(54) **pH-sensitive Nanokapseln**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung pH-sensitiver Nanokapseln mittels eines Miniemulsionsverfahrens, wobei das Verfahren (i) das Herstellen einer Präemulsion einer Mischung von (a) 2,5 bis 19,0 Gew.-% mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-Monomer; (b) 71,0 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-C₁₋₁₀-Alkylester-Monomer; und (c) 0,0 bis 10,0 Gew.-% mindestens eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen trägt, wobei die Monomere derart gewählt sind,

dass das aus der Monomerenmischung erhaltliche Copolymer eine analog zur Fox-Gleichung berechnete theoretische Glasübergangstemperatur T_g von 95°C oder mehr aufweist, in einer wässrigen Lösung, die einen Stabilisator enthält, (ii) einen Homogenisierungsschritt um eine Miniemulsion herzustellen und (iii) einen Polymerisierungsschritt umfasst. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Verkapseln von Substanzen in derartigen Nanokapseln, die mittels der beschriebenen Verfahren hergestellten Nanokapseln, deren Verwendung, und Mittel, die diese Nanokapseln enthalten.

Figur 1

**EP 2 963 103 A1**

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung pH-sensitiver Nanokapseln mittels eines Hochscherverfahrens, wobei das Verfahren das Herstellen einer Präemulsion einer Mischung ethylenisch ungesättigter Monomere in einer wässrigen Lösung, einen Homogenisierungsschritt um eine Miniemulsion herzustellen und einen Polymerisierungsschritt umfasst. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Verkapseln von Substanzen in derartigen Nanokapseln, die mittels der beschriebenen Verfahren hergestellten Nanokapseln deren Verwendung und Mittel, die diese Nanokapseln enthalten.

[0002] Riechstoffmoleküle sind flüchtige Substanzen, die in vielfältigen Gebieten eingesetzt werden, wie zum Beispiel Waschmitteln, kosmetischen und Hygiene-Artikeln, Seifen und vielen anderen. Die hohe Flüchtigkeit dieser Substanzen hat dazu geführt, dass verschiedenste Strategien zu der kontrollierten Freisetzung solcher Riechstoffe entwickelt wurden und kommerziell verfügbar sind. Generell können diese Systeme zur Freisetzung von Riechstoffen in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden. Zum einen in Systeme, die eine physikalische Barriere darstellen, z.B. eine Polymermatrix, zum anderen in chemische Systeme, die die Riechstoffe als weniger flüchtige Vorläuferverbindungen bereitstellen, die beim Einsatz chemisch gespalten werden und den Riechstoff freisetzen.

[0003] Als Systeme, die auf einer physikalischen Barriere basieren, sind Mikrokapseln im Stand der Technik bereits gut etabliert. Auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel werden insbesondere Melamin-Formaldehyd-Kapseln eingesetzt. Mikrokapseln haben eine Größe von 1 bis 1000 μm und werden üblicherweise mechanisch durch Aufbrechen geöffnet, wobei der Inhalt freigesetzt wird. Das ist nachteilig, da dabei die Freisetzungskinetiken schwer zu kontrollieren sind. Die Größe der Kapseln führt ebenfalls dazu, dass diese bei der Anwendung dazu neigen, zu koagulieren oder sedimentieren.

[0004] Nanokapseln stellen eine Alternative zu den bekannten Mikrokapseln dar. Aufgrund ihrer Größe im Bereich von nur 50 bis 500 nm, können diese Kapseln aber nicht mechanisch durch Aufbrechen geöffnet werden, sondern müssen derart formuliert werden, dass sie sich als Reaktion auf bestimmte Signale oder Umgebungsbedingungen öffnen. Derartige Bedingungen schließen Temperaturänderungen, Lichtbestrahlung, Änderung der Redoxbedingungen und des pH-Werts sowie viele weitere ein. Es ist allerdings schwierig, mit Nanokapseln eine hohe Verkapselungseffizienz zu erreichen, was auf die geringe Größe und die Tatsache zurückzuführen ist, dass die dünne Hülle der Nanokapseln nur sehr begrenzt als Diffusionsbarriere dienen kann. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde Nanokapseln bereitzustellen, die die bestehenden Nachteile überwinden und eine hohe Verkapselungseffizienz mit einer hohen kolloidalen Stabilität liefern. Des Weiteren sollten die Nanokapseln die kontrollierte Freisetzung der darin verkapselten Stoffe erlauben.

[0005] Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe, indem die Nanokapseln in einem Schritt mittels eines kombinierten Emulsions-/Miniemulsions-Polymerisations-Ansatzes aus einer Monomermischung, die pH-sensitive Monomere, vernetzende Monomere und weitere Monomere in einer derartigen Art und Menge enthält, dass das daraus erhaltene Copolymer eine mittels der Fox-Gleichung berechnete theoretische Glasübergangstemperatur von mehr als 95°C besitzt, sowie optional einer zu verkapselnden hydrophoben Substanz oder Substanzmischung hergestellt werden. Die so erhaltenen Nanokapseln haben eine Core-Shell-Morphologie, wobei das aus den Monomeren aufgebaute Polymer die Hülle (shell) und die zu verkapselnde Substanz den Kern (core) bildet.

[0006] Die so erhaltenen Nanokapseln sind pH-sensitiv, d.h. der Inhalt der Nanokapseln kann durch Erhöhung des pH-Wertes kontrolliert freigesetzt werden. Ferner zeichnen sich die Nanokapseln durch eine sehr hohe Verkapselungseffizienz und eine hohe kolloidale Stabilität aus.

[0007] In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung pH-sensitiver Nanokapseln, wobei das Verfahren umfasst:

(i) Emulgieren einer Monomermischung in eine kontinuierliche wässrige Phase, insbesondere Wasser, die mindestens einen Stabilisator, insbesondere mindestens ein Tensid, umfasst, um eine Präemulsion zu bilden, wobei die Monomermischung bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung umfasst:

(a) 2,5 bis 19,0 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 10,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-Monomers;

(b) 71,0 bis 97,5 Gew.-%, insbesondere 80,0 bis 90,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-C₁₋₁₀-Alkylester-Monomers;

(c) 0,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, mindestens eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen trägt, vorzugsweise eines Divinylbenzols oder eines Di- oder Triesters eines C₂-C₁₀ Polyols mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, insbesondere eines Di- oder Triesters eines C₂-C₁₀ Alkandiols oder -trials mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren,

wobei die Monomere derart gewählt sind, dass das aus der Monomermischung erhaltene Copolymer eine analog

zur Fox-Gleichung berechnete, theoretische Glasübergangstemperatur T_g von 95°C oder mehr, insbesondere 100°C oder mehr, noch bevorzugter 105°C oder und mehr, aufweist;

(ii) Homogenisieren der Präemulsion, um stabilisierte Miniemulsionströpfchen zu bilden, die die Monomermischung enthalten;

5 (iii) Polymerisieren der Monomere in den Miniemulsionströpfchen, um pH-sensitive Nanokapseln zu erhalten.

[0008] Ein zweiter Aspekt betrifft ein Verfahren zum Verkapseln mindestens einer hydrophoben Verbindung in pH-sensitiven Nanokapseln, wobei das Verfahren umfasst:

10 (i) Emulgieren der mindestens einen hydrophoben Verbindung und einer Monomermischung in eine kontinuierliche wässrige Phase, insbesondere Wasser, die mindestens einen Stabilisator, insbesondere mindestens ein Tensid, umfasst, um eine Präemulsion zu bilden, wobei die Monomermischung bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung umfasst:

15 (a) 2,5 bis 19,0 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 10,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C_{3-5} -Carbonsäure-Monomers;

(b) 71,0 bis 97,5 Gew.-%, insbesondere 80,0 bis 90,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C_{3-5} -Carbonsäure- C_{1-10} -Alkylester-Monomers;

20 (c) 0,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, mindestens eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen trägt, vorzugsweise eines Divinylbenzols oder eines Di- oder Triesters eines C_2 - C_{10} Polyols mit ethylenisch ungesättigten C_3 - C_5 -Carbonsäuren, insbesondere eines Di- oder Triesters eines C_2 - C_{10} Alkandiols oder -triols mit ethylenisch ungesättigten C_3 - C_5 -Carbonsäuren,

wobei die Monomere derart gewählt sind, dass das aus der Monomermischung erhaltliche Polymer eine analog zur Fox-Gleichung berechnete Glasübergangstemperatur T_g von 95°C oder mehr, insbesondere 100°C oder
25 mehr, noch bevorzugter 105°C oder und mehr, aufweist;

(ii) Homogenisieren der Präemulsion, um stabilisierte Miniemulsionströpfchen zu bilden, die die Monomermischung enthalten;

30 (iii) Polymerisieren der Monomere in den Miniemulsionströpfchen, um pH-sensitive Nanokapseln, die die mindestens eine hydrophobe Verbindung einschließen, zu erhalten.

[0009] Ein weiterer Aspekt richtet sich auf die mittels der oben beschriebenen Verfahren erhaltlichen Nanokapseln und deren Verwendung zur Verkapselung von Riechstoffen.

[0010] Noch ein Aspekt betrifft Mittel und Zusammensetzungen, die die Nanokapseln der Erfindung enthalten.

35 **[0011]** "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Riechstoff" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Riechstoff, d.h. dass eine Art von Riechstoff oder eine Mischung mehrerer verschiedener Riechstoffe verwendet werden kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung
40 enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0012] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

45 **[0013]** "Ungefähr", wie hierin im Zusammenhang mit Zahlenangaben verwendet, bezieht sich auf $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$ des Zahlenwerts auf welchen sich die Angabe bezieht. "Ungefähr 70 °C" bedeutet somit 70 ± 7 , vorzugsweise $70 \pm 3,5$ °C.

[0014] "Miniemulsion", wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine Öl-in-Wasser (O/W) Emulsion, in der die emulgierte Phase in Form von Tröpfchen oder Partikeln, vorzugsweise mit annähernd sphärischer Form, in der kontinuierlichen
50 Wasserphase vorliegt. Dabei haben die Tröpfchen/Partikel vorzugsweise eine gemittelte Größe, bei annähernd sphärischer Form einen gemittelten Durchmesser, im Größenbereich von 30 bis 5000 nm, vorzugsweise 30 bis 1000 nm, insbesondere 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt 100 bis 300 nm. Die oben genannten gemittelten Werte beziehen sich dabei auf das z-Mittel ("z-average") aus der dynamischen Lichtstreuung gemäß ISO 22412:2008.

55 **[0015]** Die hierin beschriebene kombinierte Emulsions-/Miniemulsions-Polymerisations-Technik vereinfacht die Synthese der pH-sensitiven Nanokapseln dadurch, dass die Nukleation im Wesentlichen in den Tröpfchen auftritt und daher die Einführung stark hydrophober Verbindungen möglich wird. Aufgrund der vergleichsweise größeren Mengen an wasserlöslicher (Meth)Acrylsäure können derartige Systeme nicht als klassische Miniemulsions-Systeme aufgefasst werden, sondern sind eher eine Kombination von Emulsions- und Miniemulsions-Polymerisation, die die Vorteile beider

Techniken vereint.

[0016] "Glasübergangstemperatur" oder " T_g ", wie hierin verwendet, bezieht sich auf die Temperatur bei der ein gegebenes Polymer von einem erstarrten glasartigen Zustand in einen kautschukähnlichen Zustand übergeht und die Polymersegmentbeweglichkeit erwacht. Sie steht in Relation mit der Steifigkeit und dem freien Volumen eines Polymers und kann experimentell mit bekannten Verfahren, wie beispielsweise der Dynamisch Mechanischen Thermischen Analyse (DMTA) oder der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) erfolgen. Beide Verfahren sind im Stand der Technik bekannt. Es sei darauf hingewiesen, dass je nach Messverfahren und verwendeten Messbedingungen bzw. der thermischen Vorgeschichte der Polymerprobe unterschiedliche Glasübergangstemperaturen für ein identisches Polymersystem erhalten werden können. Tatsächlich ist bereits die Angabe einer definierten Temperatur mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, da der Glasübergang typischerweise innerhalb eines Temperaturbereichs stattfindet. Hinzu kommt, dass Glastemperaturen von Nanokapseln experimentell nur schwer zugänglich sind und sich nicht jedes Bestimmungsverfahren eignet. Die hierin angegebenen Glasübergangstemperaturen werden daher theoretisch berechnet analog zur Fox-Gleichung, sofern nicht anders angegeben. Im Folgenden werden die entsprechend berechneten Werte der Glasübergangstemperatur teilweise auch als "geschätzt" bezeichnet.

[0017] Die Fox-Gleichung (vgl. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) S. 123) besagt, dass sich die reziproke Glasübergangstemperatur eines Copolymeren über die Gewichtsanteile der eingesetzten Comonomere und die Glasübergangstemperaturen der korrespondierenden Homopolymere der Comonomere berechnen lässt:

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{T_{g,i}}$$

[0018] In der allgemeinen Gleichung repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_i den Massenanteil des jeweiligen Monomers i (in Gew.-%) und $T_{g,i}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren i in K (Kelvin).

[0019] Die Werte für die Glasübergangstemperaturen der korrespondierenden Homopolymeren sind auch einschlägigen Nachschlagewerken entnehmbar (vgl. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4th edition, Wiley, 2003). Für einige ausgewählte Monomere sind die zur Berechnung verwendeten bzw. relevanten korrespondierenden Glasübergangstemperaturen der Homopolymere im Folgenden aufgeführt: Methylacrylat (MA), $T_g = 10^\circ\text{C}$; Methylmethacrylat (MMA), $T_g = 105^\circ\text{C}$; Ethylacrylat (EA), $T_g = -24^\circ\text{C}$; Ethylmethacrylat (EMA), $T_g = 65^\circ\text{C}$; *n*-Butylacrylat (BA), $T_g = -54^\circ\text{C}$; *n*-Butylmethacrylat (BMA), $T_g = 20^\circ\text{C}$; *n*-Hexylacrylat (HA), $T_g = 57^\circ\text{C}$; *n*-Hexylmethacrylat (HMA), $T_g = -5^\circ\text{C}$; Styrene (S), $T_g = 100^\circ\text{C}$; Cyclohexylacrylat (CHA), $T_g = 19^\circ\text{C}$; Cyclohexylmethacrylat (CHMA), $T_g = 92^\circ\text{C}$; 2-Ethylhexylacrylat (EHA), $T_g = -50^\circ\text{C}$; 2-Ethylhexylmethacrylat (EHMA), $T_g = -10^\circ\text{C}$; Isobornylacrylat (IBOA), $T_g = 94^\circ\text{C}$; Isobornylmethacrylat (IBOMA), $T_g = 110^\circ\text{C}$; Acrylsäure (AA), $T_g = 105^\circ\text{C}$; Methacrylsäure (MAA), $T_g = 228^\circ\text{C}$.

[0020] Es sei darauf hingewiesen, dass im vorliegenden Fall bei Verwendung von mehrfach vinylich oder ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren (sogenannte "Verzweiger" oder "Vernetzer") diese nicht mit in die Berechnung der Glasübergangstemperatur einbezogen werden. Die mittels der aufgeführten Gleichung wie oben beschrieben berechneten Werte werden daher hierin als "theoretisch berechnet analog zur Fox-Gleichung" oder "geschätzt" bezeichnet.

[0021] Die Begriffe "Riechstoff" und "Duftstoff" werden hierin austauschbar verwendet und bezeichnen insbesondere solche Stoffe, die einen von Menschen als angenehm empfundenen Duft haben.

[0022] Das hierin beschriebene Verfahren basiert auf einer polymerisationsinduzierten Phasenseparation, die durch die Wechselwirkung mit Wasser bestimmt wird und in welcher eine hydrophobe Verbindung in einer etwas weniger hydrophoben Polymerschale eingeschlossen wird. Die Bildung von Nanokapseln mittels Phasentrennung basiert auf der schlechten Löslichkeit eines Polymers in einer Lösung. Dabei dient die organische Flüssigkeit, die eingeschlossen werden soll, als Lösungsmittel für die Monomere, wohingegen sie nach der Polymerisation nicht mehr als Lösungsmittel für das Polymer fungieren kann.

[0023] In den hierin beschriebenen Verfahren ist die zu verkapselnde Verbindung oder Verbindungsmischung vorzugsweise eine bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssige Verbindung. "Flüssig", wie in diesem Zusammenhang verwendet, schließt alle unter den genannten Bedingungen fließfähige Substanzen ein. In derartigen Ausführungsformen sind die Monomere der Monomermischung überwiegend hydrophob genug, um in der zu verkapselnden Verbindung löslich zu sein. In verschiedenen Ausführungsformen kann die Monomermischung daher als Lösung der Monomere in mindestens einer hydrophoben Verbindung eingesetzt werden. Alternativ kann es sich bei der zu verkapselnden Verbindung auch um einen Feststoff handeln, der in den Monomeren oder anderen Bestandteilen der Monomerenmischung löslich ist. Bei den anderen Bestandteilen kann es sich beispielsweise um weitere zu verkapselnde Verbindungen oder um Hilfsstoffe handeln. In diesem Fall werden dann die Monomere als Lösungsmittel für die zu verkapselnde Verbindung

eingesetzt. Obwohl nicht erfindungsgemäß bevorzugt, können die zu verkapselnde Verbindung und die Monomere auch in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst und die resultierende Lösung in Schritt (i) in der kontinuierlichen Phase emulgiert werden.

[0024] Damit die hydrophobe Verbindung effektiv verkapselt werden kann, ist es erforderlich, dass die Verbindung ausreichend hydrophob ist, so dass sie nicht mit dem aus den Monomeren gebildeten Polymer derart interagiert, dass sie dieses übermäßig quellen und dadurch für die Verbindung stärker permeabel werden lässt. Es ist daher bevorzugt, dass die mindestens eine hydrophobe Verbindung einen Hansen-Parameter δ_t von weniger als 20, insbesondere weniger als 19 hat; und/oder einen Hansen-Parameter δ_h von weniger als 10, insbesondere weniger als 6 hat.

[0025] Der Hansen-Parameter ist ein in der Polymerchemie weit verbreiteter Parameter zum Vergleich der Löslichkeit bzw. Mischbarkeit von verschiedenen Substanzen. Dieser Parameter wurde von Charles Hansen entwickelt, um die Löslichkeit eines Materials in einem anderen vorherzusagen. Dabei wird die Kohäsionsenergie einer Flüssigkeit betrachtet, welche in mindestens drei verschiedene Kräfte eingeteilt werden kann: (a) Dispersionskräfte zwischen den Molekülen δ_d , (b) Dipolare intermolekulare Kräfte zwischen den Molekülen δ_p und (c) Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen δ_h . Diese drei Parameter können zu einem Parameter δ_t zusammengefasst werden nach der Formel $\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$. Je ähnlicher der Hansen-Parameter von unterschiedlichen Materialien ist, desto besser sind diese ineinander mischbar.

[0026] Es ist ferner bevorzugt, dass die hydrophobe Verbindung keine stark beeinträchtigende Nebenreaktion bei der radikalischen Polymerisation (z.B. durch Radikalfänger, wie Phenole) bzw. mit den Monomeren (z.B. keine Michael-Reaktion) zeigt. Die hydrophobe Verbindung ist daher unter den eingesetzten Bedingungen vorzugsweise inert gegenüber den Monomeren und den bei der Polymerisation eingesetzten Reaktanden.

[0027] In verschiedenen Ausführungsformen ist die hydrophobe Verbindung ein hydrophober Riechstoff oder eine hydrophobe Riechstoffmischung, der/die aus synthetischen, semisynthetischen oder natürlichen Riechstoffen oder Riechstoffmischungen ausgewählt wird.

[0028] Natürliche Riechstoffgemische, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Weitere geeignete Riechstoffgemische sind ätherische Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patchuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl.

[0029] Weiterhin geeignet sind die verschiedenen Riechstoffaldehyde, wie beispielsweise Adoxal (2,6,10-Trimethyl-9-undecenal), Anisaldehyd (4-Methoxybenzaldehyd), Cymal (3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropanal), Ethylvanillin, Florhydral (3-(3-isopropylphenyl)butanal), Helional (3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropanal), Heliotropin, Hydroxycitronellal, Lauraldehyd, Lyril (3- und 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd), Methylnonylacetaldehyd, Lilial (3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropanal), Phenylacetaldehyd, Undecylenaldehyd, Vanillin, 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal, 3-Dodecen-1-al, alpha-n-Amylzimaldehyd, Melonal (2,6-Dimethyl-5-heptenal), 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Triplal), 4-Methoxybenzaldehyd, Benzaldehyd, 3-(4-tert-Butylphenyl)-propanal, 2-Methyl-3-(para-methoxyphenyl)propanal, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2(1)-cyclohexen-1-yl)butanal, 3-Phenyl-2-propenal, cis-/trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-al, [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]acetaldehyd, 4-Isopropylbenzaldehyd, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 2-Methyl-3-(isopropylphenyl)propanal, 1-Decanal, 2,6-Dimethyl-5-heptenal, 4-(Tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decylen-8)-butanal, Octahydro-4,7-methan-1 H-indencarboxaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, para-Ethyl-alpha,alpha-dimethylhydrozimaldehyd, alpha-Methyl-3,4-(methylenedioxy)-hydrozimaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, alpha-n-Hexylzimaldehyd, m-Cymen-7-carboxaldehyd, alpha-Methylphenylacetaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, Undecenal, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 4-(4-Methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 1-Dodecanal, 2,4-Dimethylcyclohexen-3-carboxaldehyd, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-1-al, 2-Methylundecanal, 2-Methyldecanal, 1-Nonanal, 1-Octanal, 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal, 2-Methyl-3-(4-tert-butyl)propanal, Dihydrozimaldehyd, 1-Methyl-4-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 5- oder 6-Methoxyhexahydro-4,7-methanindan-1- oder -2-carboxaldehyd, 3,7-Dimethyloctan-1-al, 1-Undecanal, 10-Undecen-1-al, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 1-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyl-octanal, trans-4-Decenal, 2,6-Nonadienal, para-Tolylacetaldehyd, 4-Methylphenylacetaldehyd, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, ortho-Methoxyzimaldehyd, 3,5,6-Trimethyl-3-cyclo-

hexencarboxaldehyd, 3,7-Dimethyl-2-methylen-6-octenal, Phenoxyacetaldehyd, 5,9-Dimethyl-4,8-decadienal, Päonienaldehyd (6,10-Dimethyl-3-oxa-5,9-undecadien-1-yl), Hexahydro-4,7-methanindan-1-carboxaldehyd, 2-Methyloctanal, alpha-Methyl-4-(1-methylethyl)benzylacetaldehyd, 6,6-Dimethyl-2-norpinen-2-propionaldehyd, para-Methylphenoxycetaldehyd, 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-yl, 3,5,5-Trimethylhexanal, Hexahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 3-Propylbicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbaldehyd, 9-Decenal, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanal, Methylnonylacetaldehyd, Hexanal, trans-2-Hexenal und Mischungen davon.

[0030] Bevorzugte Aldehyde schließen ein, ohne Beschränkung, Lilial, Helional, Anisaldehyd, Cyclamenaldehyd, Triplal, Melonal, Methylundecanal, Undecanal, Nonanal und Octanal.

[0031] Geeignete Riechstoffketone schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Methyl-betanaphthylketon, Moschusindanon (1,2,3,5,6,7-hexahydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H-inden-4-on), Tonalid (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin), alpha-Damascone, beta-Damascone, delta-Damascone, iso-Damascone, Damascenone, Methylidihydrojasmonat, Menthon, Carvon, Kampfer, Koavon (3,4,5,6,6-pentamethylhept-3-en-2-on), Fenchon, alpha-Ionon, beta-Ionon, gamma-Methylionon, Fleuramon (2-heptylcyclopentanon), Dihydrojasmon, cis-Jasmon, 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)-ethan-1-on und Isomere davon, Methylcedrenylketon, Acetophenon, Methylacetophenon, para-Methoxyacetophenon, Methyl-betanaphthylketon, Benzylacetone, Benzophenon, para-Hydroxyphenylbutanon, Sellerie-Keton(3-methyl-5-propyl-2-cyclohexanon), 6-Isopropyldecahydro-2-naphthon, Dimethyloctanon, Frescomenthe (2-butan-2-ylcyclohexan-1-on), 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon, Methylheptanon, 2-(2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)propyl)cyclohexanon, 1-(p-Menthen-6(2yl)-1-propanon, 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanon, 2-Acetyl-3,3-dimethylnorbornan, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon, 4-Damascol, Dulcinyl (4-(1,3-benzodioxol-5-yl)butan-2-on), Hexalol (1-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1-yl)-1,6-heptadien-3-on), Isocyclemon E (2-acetonaphthon-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl), Methylnonylketon, Methylcyclocitron, Methyllavendelketon, Orivon (4-tert-amyloxy-cyclohexanon), 4-tert-butylcyclohexanon, Delphon (2-pentylcyclopentanon), Muscon (CAS 541 -91 -3), Neobutenon (1-(5,5-dimethyl-1-cyclohexenyl)pent-4-en-1-on), Plicaton (CAS 41724-19-0), Velouton (2,2,5-trimethyl-5-pentylcyclopentan-1-on), 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Tetrameran (6,10-dimethylundecen-2-on) und Mischungen davon.

[0032] Weitere geeignete Riechstoffe schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Ambrettolid, Ambroxan, Anethol, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Benzoesäureethylester, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, Boisambrene forte, α -Bromstyrol, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heptincarbonsäuremethylester, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxymethylalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, Methylantranilsäuremethylester, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Muskon, β -Naphtholethylether, β -Naphthol-methylether, Nerol, n-Nonylalkohol, Pentadecanolid, β -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Phenylethylsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Sandelice, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, Troenan, γ -Undelacton, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

[0033] Weitere Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Diphenyloxid, Limonen, Linalool, Linalylacetat und -propionat, Melusat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptanon, Pinen, Terpinylacetat, Citral, Citronellal.

[0034] Erfindungsgemäß bevorzugt sind alpha-Pinen, Lilial, Citronellal, Citronellol, Ionon, alpha-Damascone, beta-Damascone, Jasmon und Mischungen davon.

[0035] Zur kontrollierten Freisetzung sind die Nanokapseln derart entworfen, dass die Polymerschale aufgrund der Inkorporation von aziden Monomeren pH-sensitiv ist. Nach der Polymerisation haben die Lösungen einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 4, insbesondere ungefähr 3. In protonierter Form und gegebenenfalls durch die Verwendung eines Vernetzers stellt die Polymerschale eine relativ undurchlässige Diffusionsbarriere für den verkapselten Stoff dar. Bei steigenden pH-Wert deprotonieren die aziden Monomere in der Polymerschale und erhöhen dadurch die Hydrophilie der Polymerschale. Diese quillt als Reaktion auf die Anlagerung von Wassermolekülen auf und wird dadurch durchlässiger für die verkapselten Riechstoffe. Zusätzlich sind die Nanokapseln temperatursensitiv, in Abhängigkeit von dem T_g des Copolymers. Bei einer Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer höheren Beweglichkeit der Polymerketten in der Schale und dadurch zu einer Aufweitung der Polymerschale.

[0036] Der Ausdruck "pH-sensitiv", wie hierin verwendet, bezieht sich auf die Eigenschaft von Polymeren auf Änderungen des pH-Werts des umgebenden Mediums mit Protonierung bzw. Deprotonierung ionischer Gruppen, insbesondere Carboxylgruppen in der Polymerkette, zu reagieren. Diese Protonierung bzw. Deprotonierung ist reversibel und beeinflusst über die Änderungen der Hydrophilie und die Quellfähigkeit mit Wassermolekülen die Verkapselungseigenschaften des Polymers. Solche Materialien quellen als Reaktion auf die Erhöhung des pH-Werts und werden dadurch durchlässiger.

[0037] Im Folgenden wird die Erfindung durch Bezugnahme auf bestimmte konkrete Ausführungsformen beschrieben. Es ist jedoch nicht beabsichtigt, dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt ist, sondern einfach derart angepasst werden kann, indem andere Monomere, Stabilisatoren, Tenside und Initiatoren verwendet werden können. Das gilt im Übrigen auch für die explizit genannten und beispielhaft getesteten Riechstoffe. Solche Ausführungsformen

liegen ebenfalls innerhalb des Umfangs der Erfindung.

[0038] In einem ersten Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Tensid-stabilisierte Präemulsion hergestellt. Die Präemulsion enthält die oben beschriebene Monomermischung und mindestens einen Stabilisator, insbesondere ein Tensid, und optional eine oder mehrere hydrophobe Verbindungen in Form einer Emulsion in einem wässrigen Lösungsmittel. Das wässrige Lösungsmittel enthält als Hauptbestandteil (mehr als 50, insbesondere mehr als 80 Vol.-%) Wasser oder kann aus Wasser bestehen. In verschiedenen Ausführungsformen kann das wässrige Lösungsmittel ein oder mehrere nicht-wässrige Lösungsmittel enthalten, beispielsweise ausgewählt aus einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder Glykolethern, vorausgesetzt, dass diese in den gegebenen Konzentrationsbereichen mit Wasser mischbar sind.

[0039] Diese zusätzlichen Lösungsmittel werden vorzugsweise ausgewählt aus Ethanol, n- oder isoPropanol, Butanolen, Glycol, Propandiol oder Butandiol, Glycerin, Diglycol, Propyl- oder Butyldiglycol, Hexylenglycol, Ethylenglycolmethylether, Ethylenglycolethylether, Ethylenglycolpropylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycolmethylether, Diethylenglycolethylether, Propylenglycolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglycolmonomethyl- oder -ethylether, Diisopropylenglycolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglycol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglycol-t-butylether und Mischungen davon. In dem wässrigen Lösungsmittel können derartige Lösungsmittel in Mengen von zwischen 0.5 und 35 Gew.-%, aber vorzugsweise weniger als 30 Gew.-% und insbesondere weniger als 25 Gew.-% eingesetzt werden.

[0040] Die in den beschriebenen Verfahren eingesetzten Monomere sind insbesondere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Alkylester.

[0041] In verschiedenen Ausführungsformen wird das mindestens eine einfach ethylenisch ungesättigte C₃-C₅-Carbonsäure-Monomer ausgewählt aus Methacrylsäure (MAA), Acrylsäure (AA), Fumarsäure, Methylenmaleinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Mischungen von zwei oder mehr davon. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäure (MAA), Acrylsäure (AA) oder Mischungen davon. Am bevorzugtesten ist Methacrylsäure.

[0042] In verschiedenen Ausführungsformen ist das mindestens eine einfach ethylenisch ungesättigte C₃-C₅-Carbonsäure-C₁₋₁₀-Alkylester-Monomer ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylester oder eine Mischung davon. Bevorzugt sind Methacrylsäure-C₁-C₅-Alkylester-Monomere, insbesondere Methacrylsäuremethylester (MMA), Methacrylsäure-n-butylester (BMA) oder eine Mischung daraus. Ganz besonders bevorzugt ist eine Mischung aus Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäure-n-butylester, insbesondere im Gewichtsverhältnis von 3,5:1 bis 16:1, vorzugsweise 6:1 bis 16:1. Die Alkylreste können generell geradkettig oder verzweigt sein, sofern nicht konkret angegeben. Das Monomer, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen trägt, kann allgemein jede Verbindung sein, die zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen, beispielsweise zwei Vinylgruppen trägt. Beispiele für geeignete Verbindungen schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, Divinylaromaten, wie insbesondere Divinylbenzole, oder Mehrfachester eines Polyols mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie insbesondere Di- oder Triester eines C₂-C₁₀ Polyols mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren. Bei letzteren handelt es sich in verschiedenen Ausführungsformen um Diester von Methacrylsäure oder Acrylsäure mit 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder 1,5-Pentandiol, insbesondere einen Methacrylsäureester von 1,4-Butandiol. Bevorzugt sind Di- und Triacrylate oder Di- und Trimethacrylate von mehrwertigen Alkoholen.

[0043] Die genannten Verbindungen dienen in den Monomermischungen als Vernetzer. Eine derartige dreidimensionale Vernetzung des entstehenden Polymers ist von Bedeutung um auch beim Quellen des Polymers bei steigendem pH-Wert die strukturelle Integrität der Nanokapsel zu gewährleisten.

[0044] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung kann mit der Monomermischung in Schritt (i) noch eine ultrahydrophobe Verbindung, insbesondere ein C₁₂₋₂₈ Kohlenwasserstoff, noch bevorzugter ein C₁₄₋₂₆ Alkan in die kontinuierliche Phase emulgiert werden. Auch C₁₄₋₂₆ Monoalkohole oder Monocarbonsäuren können geeignet sein. Die ultrahydrophobe Verbindung kann auch ein polymerisierbar C₁₂₋₂₈ Kohlenwasserstoff sein, mögliche Verbindungen sind, ohne darauf beschränkt zu sein, Lauryl(meth)acrylat (LA bzw. LMA), Tetradecyl(meth)acrylat (TDA bzw. TDMA), Hexadecyl(meth)acrylat (HDA bzw. HDMA), Octadecyl(meth)acrylat (ODA bzw. ODMA), Eicosanyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat und Mischungen davon. Werden solche ultrahydrophoben polymerisierbaren Verbindungen eingesetzt, werden diese nicht in die Berechnung der Glasübergangstemperatur analog zur Fox-Gleichung (siehe oben) einbezogen.

[0045] In verschiedenen weiteren Ausführungsformen der Erfindung können mit der Monomermischung in Schritt (i) auch noch weitere polymerisierbare Verbindungen, beispielsweise vinylic ungesättigte Monomere, wie insbesondere Styrol, in die kontinuierliche Phase emulgiert werden. Werden solche zusätzlichen polymerisierbaren Verbindungen eingesetzt, beträgt die Menge nicht mehr als 50 Gew.-% bezogen auf die Monomermischung wie oben definiert. Des Weiteren werden solche zusätzlichen polymerisierbaren Verbindungen aber in die Berechnung der Glasübergangstemperatur analog zur Fox-Gleichung (siehe oben) einbezogen.

[0046] In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen wird als Monomermischung eine Mischung von:

(a) 2,5 bis 15,0 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 10,0 Gew.-% Methacrylsäure (MAA);

(b) 67,5 bis 80,0 Gew.-%, insbesondere 72,5 bis 80,0 Gew.-%, Methylmethacrylat (MMA);

- (c) 5,0 bis 17,5 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 12,5 Gew.-%, n-Butylmethacrylat (BMA); und
 (d) 0,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, 1,4-Butandiol-Dimethacrylat (BDDMA) verwendet.

- 5 **[0047]** Derartige Mischungen ergeben ein Polymer mit der gewünschten Glasübergangstemperatur (berechnet wie oben beschrieben analog zur Fox-Gleichung) von $>95^{\circ}\text{C}$, insbesondere $>100^{\circ}\text{C}$. Gleichzeitig sind diese Monomermischungen hydrophob genug, um stabile Miniemulsionströpfchen zu ergeben.
- 10 **[0048]** In Schritt (i) des Verfahrens wird ferner mindestens ein Stabilisator eingesetzt. Der Ausdruck "Stabilisator", wie hierin verwendet, bezieht sich dabei auf eine Klasse von Molekülen, die die Tröpfchen in einer Emulsion stabilisieren können, d.h. Koagulation und Koaleszenz verhindern können. Die Stabilisatormoleküle können sich dazu an die Oberfläche der Tröpfchen anlagern oder mit dieser wechselwirken. Zusätzlich können (polymerisierbare) Stabilisatoren eingesetzt werden, die kovalent mit den eingesetzten Monomeren reagieren können. Werden polymerisierbare Stabilisatoren eingesetzt, werden diese nicht in die Berechnung der Glasübergangstemperatur analog zur Fox-Gleichung (siehe oben) einbezogen. Stabilisatoren enthalten im Allgemeinen einen hydrophilen und einen hydrophoben Anteil, wobei der hydrophobe Teil mit dem Tröpfchen wechselwirkt und der hydrophile Teil zum Lösungsmittel hin ausgerichtet ist. Die Stabilisatoren können zum Beispiel Tenside sein und können eine elektrische Ladung tragen. Insbesondere kann es sich um anionische Tenside handeln, beispielsweise hydrophob modifizierten Polyvinylalkohol (PVA), oder Natriumdo-
- 15 decylsulfat (SDS).
- [0049]** Alternative Stabilisatoren, die in den hierin beschriebenen Verfahren eingesetzt werden können, sind dem Fachmann bekannt und schließen beispielsweise andere bekannte Tenside oder hydrophob modifizierte polare Polymere
- 20 ein.
- [0050]** Dementsprechend können die hierin beschriebenen Mischungen in manchen Ausführungsformen auch weitere Schutzkolloide, wie zum Beispiel Polyvinylalkohole, insbesondere hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole, Cellulose-derivate oder Vinylpyrrolidone enthalten. Eine detaillierte Beschreibung solcher Verbindungen findet man z. B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961,
- 25 Seiten 411-420.
- [0051]** Die Gesamtmenge an Stabilisator/Tensid beträgt typischerweise bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 0,2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere.
- [0052]** Der Stabilisator kann in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt werden. Diese Lösung kann von der Zusammensetzung der Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase wie oben definiert entsprechen.
- 30 **[0053]** Die Präemulsion wird durch das Mischen der verschiedenen Bestandteile, beispielsweise mit einem Ultra-Turrax, hergestellt und anschließend im zweiten Herstellungsschritt (ii) homogenisiert. Die Homogenisierung und damit die Herstellung der Miniemulsion erfolgt vorzugsweise durch einen Hochscherprozeß, beispielsweise mittels eines Hochdruck-Homogenisators, beispielsweise mit einem Energieeintrag im Bereich von 10^3 bis 10^5 J pro Sekunde pro Liter Emulsion und/oder Scherraten von mindestens 1000000/s. Die Scherraten können von dem Fachmann leicht mittels
- 35 bekannter Methoden bestimmt werden.
- [0054]** Der Hochscherprozeß, wie hierin verwendet, kann mittels jedes bekannten Verfahrens zur Dispergierung oder Emulgierung in einem Hochscherfeld erfolgen. Beispiele für geeignete Prozesse finden sich zum Beispiel in DE 196 28 142 A1, Seite 5, Zeilen 1-30, DE 196 28 143 A1, Seite 7, Zeilen 30-58, und EP 0 401 565 A1.
- [0055]** Vorzugsweise wird die Homogenisierung mittels Ultraschall oder Verwendung eines Homogenisators durchgeführt.
- 40 **[0056]** In Schritt (iii) wird die Polymerisation der Monomermischung mit entsprechenden Polymerisationsverfahren, insbesondere mittels radikalischer Polymerisation, durchgeführt. Für diesen Zweck können Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Verwendbare Initiatoren schließen beispielsweise thermisch aktivierbare, strahlungsaktivierbare, wie zum Beispiel UV Initiatoren, oder Redox-aktivierbare ein, und werden vorzugsweise aus Radikalstartern ausgewählt. Geeignete Radikalstarter sind bekannt und verfügbar und schließen organische Azo- oder PeroxoVerbindungen ein. Die Initiatoren sind vorzugsweise wasserlöslich. Wenn die Polymerisation durch einen wasserlöslichen Initiator gestartet wird, werden freie Radikale in der wässrigen Phase erzeugt und diffundieren zu der Wasser-/Monomer-Grenzfläche, um die Polymerisation in den Tröpfchen zu starten. Beispiele für geeignete Initiatoren schließen Peroxodisulfate, wie Kaliumperoxodisulfat (KPS), ein, sind aber nicht darauf beschränkt.
- 45 **[0057]** Die Polymerisation kann bei erhöhter Temperatur, beispielsweise einer Temperatur im Bereich von $10-90^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $20-80^{\circ}\text{C}$, noch bevorzugter $40-75^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt $60-75^{\circ}\text{C}$ erfolgen. Die Polymerisation kann über einen Zeitraum von 0,1 bis 24 h, vorzugsweise 0,5 bis 12 h, noch bevorzugter 2 bis 6 h erfolgen.
- [0058]** Der Ausdruck "ungefähr", wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet, bezieht sich auf eine Varianz von $\pm 20\%$, vorzugsweise $\pm 10\%$ des entsprechenden Werts.
- 55 **[0059]** Die Menge an Restmonomeren kann ferner chemisch durch Post-Polymerisation, vorzugsweise durch die Verwendung von Redox-Initiatoren, wie denen, die in DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 und DE-A 44 35 422 beschrieben werden, erfolgen. Geeignete Oxidationsmittel für die Post-Polymerisation schließen ein, ohne Einschränkung: Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder Alkaliperoxosulfate. Geeignete Reduktionsmittel schließen

ein, ohne Einschränkung: Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Natriumhydroxymethansulfit, Formamidinsulfinsäure, Acetonbisulfat, Ascorbinsäure und reduzierende Saccharide sowie wasserlösliche Mercaptane, wie Mercaptoethanol. Die Post-Polymerisation mit einem Redoxinitiator kann in einem Temperaturbereich von 10 bis 100°C, insbesondere 20 bis 90 °C, durchgeführt werden. Die Redoxmittel können unabhängig voneinander vollständig oder

kontinuierlich über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 4 Stunden zugegeben werden. Um die Wirksamkeit der Redoxmittel zu erhöhen, können lösliche Salze von Metallen mit unterschiedlichen Valenzen, wie Eisen-, Kupfer- oder Vanadiumsalze, zu der Reaktionsmischung zugegeben werden. Üblicherweise werden auch Komplexbildner, die die Metallsalze unter den Reaktionsbedingungen in Lösung halten, zugegeben.

[0060] Um das Molekulargewicht der Polymere zu kontrollieren, kann ein Kettenlängenregulator verwendet werden. Geeignete Verbindung sind im Stand der Technik bekannt und schließen beispielsweise verschiedene Thiole, wie z.B. 1-Dodecanthiol ein. Solche Kettenlängenregulatoren können in den notwendigen Mengen eingesetzt werden, um die Kettenlänge in gewünschtem Maß zu kontrollieren. Übliche Mengen liegen im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,3 bis 2,0 Gew.-%, noch bevorzugter ungefähr 0,5 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmonomermasse.

[0061] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Nanokapseln, die mittels des hierin beschriebenen Verfahrens erhältlich sind. Diese können, in verschiedenen Ausführungsformen, eine oder mehrere hydrophobe Verbindungen enthalten. In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist mindestens ein hydrophober Riechstoff in der Nanokapsel verkapselt. Der Riechstoff kann dabei aus den oben beschriebenen ausgewählt werden.

[0062] Aus den Nanokapseln kann der Riechstoff oder auch jede andere darin eingeschlossene Verbindung durch eine Änderung des pH-Wertes, beispielsweise eine Erhöhung über einen pH-Wert von 3, vorzugsweise über 6, noch bevorzugter über 7, über 8, über 9 oder über 10, freigesetzt werden. Die Freisetzung kann dabei über einen kurzen Zeitraum erfolgen oder kontinuierlich über einen längeren Zeitraum. Ebenfalls möglich ist eine Freisetzung durch die Erhöhung der Temperatur, insbesondere über die T_g des Polymers. Bei diesen Temperaturen wird das Polymer durchlässig für die eingeschlossenen Moleküle.

[0063] Die hierin beschriebenen Nanokapseln finden Anwendung zum Verkapseln einer geeigneten Verbindung oder Mischung von Verbindungen, insbesondere eines oder mehrerer Riechstoffe.

[0064] Derartige Nanokapseln können dann als Bestandteile von zahlreichen Zusammensetzungen, die solche Mittel zur verzögerten oder kontrollierten Freisetzung enthalten, verwendet werden. Dabei kann es sich beispielsweise um ein Wasch- oder Reinigungsmittel, ein Luftpflegemittel, ein kosmetisches Mittel oder einen Klebstoff handeln. Ebenfalls möglich ist die Verwendung in pharmazeutischen Präparaten. Bei letzteren handelt es sich bei der verkapselten Substanz um ein pharmazeutisch wirksames Präparat oder eine pharmazeutisch wirksame Verbindung. Solche pharmazeutisch aktiven Verbindungen sind insbesondere dann für die Verkapselung geeignet, wenn sie die oben dargelegten Kriterien für zu verkapselnde Verbindungen erfüllen. Schließlich sind die Nanokapseln auch zur Verkapselung von einer Reihe von weiteren Stoffen, wie z.B. Katalysatoren, Initiatoren, Inhibitoren, Farbstoffen, Expansionsmitteln und ähnlichen geeignet. Voraussetzung für die Eignung als Inhaltsstoff ist zum einen eine ausreichende Hydrophobizität, beispielsweise wie oben angegeben über die Hansen-Parameter δ_t und/oder δ_h definiert (vorzugsweise δ_t weniger als 20, insbesondere weniger als 19; und/oder δ_h weniger als 10, insbesondere weniger als 6), und dass die Verbindung die Polymerisationsreaktion nicht übermäßig stört bzw. in dieser nicht in ungewünschter Art und Weise modifiziert wird. Eine zu verkapselnde Verbindung kann als übermäßig störend bei der Polymerisation angesehen werden, wenn selbst bei erfolgter Nachinitiierung bzw. Post-Polymerisation (siehe Beschreibung weiter oben) ein Gesamtmonomerumsatz von 80%, vorzugsweise 90% und besonders bevorzugt 95% nicht überschritten wird. Als Bestimmungsmethode kann idealerweise die (Headspace)-Gaschromatographie dienen, die wie in den Beispielen beschrieben, auch zur Bestimmung der Verkapselungseffizienz herangezogen werden kann. Diese Methode erlaubt darüber hinaus nicht nur die quantitative Bestimmung der Freisetzungskinetik, sondern gleichsam die Bestimmung des Umsatzes der meisten Monomere. Sollten in bestimmten Fällen nicht alle eingesetzten Comonomere über chromatographische Verfahren messbar sein (erschwerter Bestimmung des Gesamtmonomerumsatzes), so reicht die quantitative Bestimmung von einzelnen Comonomeren aus, die kumuliert mindestens 50% der Gesamtmonomerenzusammensetzung ausmachen. In diesem Fall gilt eine zu verkapselnde Verbindung als übermäßig störend, wenn der kumulierte Umsatz von mindestens 50% der eingesetzten Monomere < 80%, vorzugsweise < 90% und besonders bevorzugt < 95% beträgt.

[0065] Da die Nanokapseln den Inhaltsstoff pH-abhängig freisetzen, haben die Zusammensetzungen, die die Nanokapseln enthalten, vorzugsweise einen pH-Wert oder eine Form, in der die Nanokapseln geschlossen, d.h. intakt vorliegen. Erst bei Erhöhung des pH-Wertes der Zusammensetzung oder der Umgebung, in welche die Zusammensetzung abgegeben wird (wie z.B. Waschlauge oder als Medikament in einen Organismus), über einen Schwellenwert, kommt es zum Aufbrechen der Partikel und Freisetzung des verkapselten Inhaltsstoffes.

[0066] Neben den beschriebenen Nanokapseln können die Wasch- und Reinigungsmittel selbstverständlich übliche Inhaltsstoffe von solchen Mitteln enthalten. Hier sind in erster Linie Tenside, Buildersubstanzen sowie Bleichmittel, Enzyme und andere Aktivstoffe zu nennen. Zu den wesentlichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln gehören dabei insbesondere Tenside.

[0067] Je nach Einsatzzweck der erfindungsgemäßen Mittel wird man den Tensidgehalt höher oder niedriger wählen. Üblicherweise liegt der Tensidgehalt von Waschmitteln zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, während Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% Tenside enthalten.

[0068] Diese grenzflächenaktiven Substanzen stammen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside, wobei anionische und nichtionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums beim Waschen und Reinigen deutlich bevorzugt sind.

[0069] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-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 Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0070] Weitere geeignete Anionenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0071] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt.

[0072] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0073] Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0074] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0075] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0076] Bei der Auswahl der anionischen Tenside stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Mittel weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Schritt d) hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Waschmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Mittel, enthalten

[0077] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbeson-

dere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. 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.

[0078] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0079] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglycoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

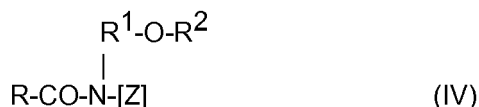
[0080] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0081] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (III),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0082] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (IV),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0083] Eine andere bedeutende Gruppe von Wasch- und Reinigungsmittel-inhaltsstoffen sind die Buildersubstanzen. Unter dieser Substanzklasse werden sowohl organische als auch anorganische Gerüstsubstanzen verstanden. Es han-

delt sich dabei um Verbindungen, die sowohl eine Trägerfunktion in den erfindungsgemäßen Mitteln wahrnehmen können als auch bei der Anwendung als wasserenthärtende Substanz wirken.

[0084] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen 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, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit, wie beispielsweise in den erfindungsgemäßen Granulaten, auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0085] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Diese Substanzklasse wurde im Detail bereits weiter oben beschrieben. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0086] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B-0 727 448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, dass sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleich-stabilisierende Wirkung aufweisen.

[0087] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0088] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch so genannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0089] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in US 3 158 615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0090] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

[0091] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0092] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0093] Ein bevorzugt eingesetzter anorganischer Builder ist feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P, beispielsweise ein Co-Kristallisat aus den Zeolithen A und X. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. In bevorzugten Ausführungsformen sind Zeolithe in Mengen von 10 bis 94,5 Gew.-% in dem Vorgemisch enthalten, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn Zeolithe in Mengen von 20 bis 70, insbesondere 30 bis 60 Gew.-% enthalten sind.

[0094] Geeignete Teilsubstitute für Zeolithe sind Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-A-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Auch kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, eignen sich zur Substitution von Zeolithen oder Phosphaten. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilicate Na₂Si₂O₅·yH₂O bevorzugt.

[0095] Zu den bevorzugten Builder-Substanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na₂O : SiO₂ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate, wobei insbesondere die übertrockneten Silicate bevorzugt auch als Träger in den erfindungsgemäßen Granulaten vorkommen, bzw. als Träger in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0096] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im

Allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, dass insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

[0097] Neben den genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren und Silberschutzmittel enthalten. Geeignete Mittel sind im Stand der Technik bekannt.

[0098] Diese Aufzählung von Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffen ist keineswegs abschließend, sondern gibt lediglich die wesentlichsten typischen Inhaltsstoffe derartiger Mittel wieder. Insbesondere können, soweit es sich um flüssige oder gelförmige Zubereitungen handelt, in den Mitteln auch organische Lösungsmittel enthalten sein. Vorzugsweise handelt es sich um ein- oder mehrwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugte Alkohole in solchen Mitteln sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie Gemische aus diesen Alkoholen. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten derartige Mittel 2 bis 12 Gew.-% solcher Alkohole.

[0099] Grundsätzlich können die Mittel verschiedene Aggregatzustände aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Wasch- oder Reinigungsmitteln um flüssige oder gelförmige Mittel, insbesondere um Flüssigwaschmittel oder flüssige Geschirrspülmittel oder Reinigungsgele, wobei es sich insbesondere auch um gelförmige Reinigungsmittel für Spültoiletten handeln kann. Derartige gelförmige Reinigungsmittel für Spültoiletten werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-197 158 72 beschrieben.

[0100] Weitere typische Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen Nanokapseln enthalten können, sind flüssige oder gelförmige Reiniger für harte Oberflächen, insbesondere so genannte Allzweckreiniger, Glasreiniger, Boden- oder Badezimmerreiniger sowie spezielle Ausführungsformen derartiger Reiniger, wozu saure oder alkalische Formen von Allzweckreinigern ebenso wie Glasreiniger mit so genannter Anti-Rain-Wirkung gehören. Dabei können diese flüssigen Reinigungsmittel sowohl in einer als auch in mehreren Phasen vorliegen. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform weisen die Reiniger 2 verschiedene Phasen auf.

[0101] Reiniger ist dabei im weitesten Sinne eine Bezeichnung für - zumeist Tensid-haltige - Formulierungen mit sehr weitem Einsatzbereich und davon abhängig sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Die wichtigsten Marktsegmente sind Haushalts-Reiniger, industrielle (technische) und institutionelle Reiniger. Nach dem pH-Wert unterscheidet man alkalische, neutrale und saure Reiniger, nach der Angebotsform flüssige und feste Reiniger (auch in Tablettenform). Die so genannten Reiniger für harte Oberflächen sollen im Unterschied etwa zu Geschirrspülmitteln, die ebenfalls mit in die Produktgruppe der Reiniger eingeordnet werden, sowohl im konzentrierten Zustand als auch in verdünnter wässriger Lösung in Verbindung mit mechanischer Energie ein optimales Anwendungsprofil zeigen. Kaltreiniger entfalten ihre Leistung ohne erhöhte Temperatur. Maßgebend für die Reinigungswirkung sind vor allem Tenside und/oder Alkaliträger, alternativ Säuren, ggf. auch Lösungsmittel wie Glykolether und niedere Alkohole. Im Allgemeinen sind in den Formulierungen darüber hinaus Builder, je nach Reiniger-Typ auch Bleichmittel, Enzyme, keimmindernde oder desinfizierende Zusätze sowie Parfümöle und Farbstoffe enthalten. Reiniger können auch als Mikroemulsionen formuliert sein. Der Reinigungserfolg hängt in hohem Maße von der - auch geographisch sehr unterschiedlichen - Schmutzart und den Eigenschaften der zu reinigenden Oberflächen ab.

[0102] Die Reiniger können als Tensidkomponente anionische, nichtionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Reiniger enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%.

[0103] Geeignete Niotenside in derartigen Allzweckreinigern sind beispielsweise C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%. C₈₋₁₈-Alkylalkoholpolypropylen glykol/polyethylenglykolether stellen bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel RO-(CH₂CH(CH₃)O)_p(CH₂CH₂O)_e-H, beschrieben werden, in der Rⁱ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht. Die C₈₋₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykolether in der Rⁱ für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+6EO-ether (p = 1, e = 6) und C₁₂-C₁₈-Fettalkohol+7EO-ether (p = 0, e = 7) sowie deren Mischungen.

[0104] Es können auch endgruppenverschlossene C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C₈₋₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden

C₈₋₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether bei denen R für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise C_{12/14}-Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

[0105] Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin die bereits weiter oben beschriebenen Alkylpolyglykoside.

[0106] Als weitere nichtionische Tenside können stickstoff-enthaltende Tenside enthalten sein, z.B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

[0107] Für Allzweckreiniger geeignete Aniontenside sind C₈₋₁₈-Alkylsulfate, C₈₋₁₈-Alkylethersulfate, d.h. die Sulfatierungsprodukte von Alkoholethern und/oder C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate, aber auch C₈₋₁₈-Alkansulfonate, C₈₋₁₈- α -Olefin-sulfonate, sulfonierte C₈₋₁₈-Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C₈₋₂₂-Carbonsäureamidethersulfate, Sulfonbernsteinsäuremono- und -di-C₁₋₁₂-Alkylester, C₈₋₁₈-Alkylpolyglykoethercarboxylate, C₈₋₁₈-N-Acyltauride, C₈₋₁₈-N-Sarkosinate und C₈₋₁₈-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen. Sie werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierende Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Die Mittel enthalten anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%.

[0108] Wegen ihrer schaumdämpfenden Eigenschaften können die Allzweckreiniger auch Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

[0109] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (Rⁱⁱ)(Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})N⁺CH₂COO⁻, in der Rⁿ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und Rⁱⁱⁱ sowie R^{iv} gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀₋₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁₋₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0110] Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel (R^v)(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})N⁺X⁻, in der R^v bis R^{viii} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

[0111] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Reiniger anionische und nichtionische Tenside nebeneinander, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate, C₈₋₁₈-Alkylsulfate und/oder C₈₋₁₈-Alkylethersulfate neben C₈₋₁₈-Alkylalkoholpolyglykoethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate neben C₈₋₁₈-Alkylalkoholpolyglykoethern.

[0112] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reiniger Builder enthalten. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallgluconate, -citrate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumgluconat, -citrat und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Phosphonate und Phosphate. Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 12 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, wobei jedoch die Menge an Natriumhexametaphosphat - ausgenommen die verwendungsgemäßen Mittel - auf 0 bis 5 Gew.-% beschränkt ist. Als Elektrolyte sind die Buildersalze zugleich Phasentrennhilfsmittel.

[0113] Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Reiniger weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Isopropanol, Glykoether), Lösungsvermittler, Hydrotrope (z.B. Cumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Viskositätsregler (z.B. synthetische Polymere wie Polysaccharide, Polyacrylate, in der Natur vorkommenden Polymere und deren Derivate wie Xanthangum, weitere Polysaccharide und/oder Gelatine), pH-Regulatoren (z.B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel, Bleichsysteme, Enzyme, Farbstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-0 522 506 beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

[0114] Der pH-Wert der Allzweckreiniger kann über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, insbesondere 5 bis 10,5. Unter dem pH-Wert ist dabei der vorliegenden Erfindung der pH-Wert des Mittels in Form der temporären Emulsion zu verstehen.

[0115] Derartige Allzweckreiniger-Rezepturen lassen sich für beliebige Zwecke modifizieren. Eine besondere Ausführungsform sind dabei die Glasreiniger. Wesentlich bei derartigen Reinigern ist, dass keine Flecken oder Ränder zurückbleiben. Insbesondere ist hierbei ein Problem, dass nach dem Reinigen Wasser auf diesen Oberflächen kondensiert und zu dem sogenannten Beschlageffekt führt. Ebenso ist es unerwünscht, wenn auf Glasscheiben, die dem Regen ausgesetzt sind, sogenannte Regenflecken zurückbleiben. Dieser Effekt ist als Regeneffekt oder Anti-Rain-Effekt bekannt. Diesen Effekten kann durch geeignete Additive in Glasreinigern vorgebeugt werden.

[0116] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Mitteln um pulverförmige oder granulatförmige Mittel. Die erfindungsgemäßen Mittel können dabei beliebige Schüttgewichte aufweisen. Die Palette der möglichen Schüttgewichte reicht von niedrigen Schüttgewichten unter 600 g/l, beispielsweise 300 g/l, über den Bereich mittlerer Schüttgewichte von 600 bis 750 g/l bis zum Bereich hoher Schüttgewichte von mindestens 750 g/l.

[0117] Zur Herstellung solcher Mittel sind beliebige, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren, geeignet.

[0118] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kosmetische Mittel zur Haar- oder Hautbehandlung, die die hierin beschriebenen Nanokapseln vorzugsweise in den bereits oben im Zusammenhang mit den anderen Mitteln beschriebenen Mengen enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den kosmetischen Mitteln um wässrige Zubereitungen, die oberflächenaktive Wirkstoffe enthalten und die sich insbesondere zur Behandlung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, oder zur Behandlung von Haut eignen.

[0119] Bei den angesprochenen Haarbehandlungsmitteln handelt es sich dabei insbesondere um Mittel zur Behandlung von menschlichem Kopfhaut. Die gebräuchlichsten Mittel dieser Kategorie lassen sich einteilen in Haarwaschmittel, Haarpflegemittel, Haarverfestigungs- und Haarverformungsmittel sowie Haarfärbemittel und Haarentfernungsmittel. Zu den erfindungsgemäß bevorzugten, oberflächenaktive Wirkstoffe enthaltenden Mittel zählen insbesondere Haarwasch- und Pflegemittel. Diese wässrigen Zubereitungen liegen meist in flüssiger bis pastöser Form vor.

[0120] Für die wichtigste Inhaltsstoff-Gruppe, die oberflächenaktiven Wirkstoffe oder Waschaktivstoffe, werden überwiegend Fettalkoholpolyglykoethersulfate (Ethersulfate, Alkylethersulfate) eingesetzt, zum Teil in Kombination mit anderen, meist anionischen Tensiden. Shampoo-Tenside sollen außer guter Reinigungskraft und Unempfindlichkeit gegen Wasserhärte Haut- und Schleimhautverträglichkeit aufweisen. Entsprechend den gesetzlichen Regelungen muss gute biologische Abbaubarkeit gegeben sein. Neben den Alkylethersulfaten können bevorzugte Mittel zusätzlich weitere Tenside, wie Alkylsulfate, Alkylethercarboxylate, vorzugsweise mit Ethoxylierungsgraden von 4 bis 10, sowie tensidische Eiweiß-Fettsäure-Kondensate enthalten.

[0121] Zur Erzeugung einer angenehmen Duftnote enthalten die Haarshampoos Parfümöle. Dabei können die Shampoos ausschließlich die erfindungsgemäßen Nanokapseln enthalten, es ist jedoch ebenfalls bevorzugt wenn die Haarshampoos nicht nur diese, sondern auch andere Duftstoffe enthalten. Dabei können alle üblichen und in Haarshampoos zugelassenen Duftstoffe eingesetzt werden.

[0122] Haarpflegemittel haben zum Ziel, den Naturzustand des frisch nachgewachsenen Haares möglichst lange zu erhalten und bei Schädigung wiederherzustellen. Merkmale, die diesen Naturzustand charakterisieren, sind seidiger Glanz, geringe Porosität, spannkraftige und dabei weiche Fülle und ein angenehm glattes Gefühl. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist eine saubere, schuppenfreie und nicht überfettete Kopfhaut. Zu den Haarpflegemitteln zählt man heute eine Vielzahl verschiedener Produkte, deren wichtigste Vertreter als Vorbehandlungsmittel, Haarwässer, Frisierhilfsmittel, Haarspülungen und Kurpackungen bezeichnet werden.

[0123] Bei den wässrigen Zubereitungen zur Behandlung von Haut handelt es sich insbesondere um Zubereitungen zur Pflege menschlicher Haut. Diese Pflege beginnt mit der Reinigung für die in erster Linie Seifen benutzt werden. Hier unterscheidet man feste, meist stückige und flüssige Seife. Dementsprechend liegen die kosmetischen Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform als Formkörper vor, die oberflächenaktive Inhaltsstoffe enthalten. Wichtigste Inhaltsstoffe derartiger Formkörper sind in einer bevorzugten Ausführungsform die Alkalisalze der Fettsäuren natürlicher Öle und Fette, vorzugsweise mit Ketten von 12-18 C-Atomen. Da Laurinsäure-Seifen besonders gut schäumen, sind die Laurinsäure-reichen Kokos- und Palmkern-Öle bevorzugte Rohstoffe für die Feinseifen-Herstellung. Die Na-Salze der Fettsäure-Gemische sind fest, die K-Salze weichpastös. Zur Verseifung wird die verdünnte Natron- oder Kali-Lauge den Fett-Rohstoffen in stöchiometrischem Verhältnis so zugesetzt, dass in der fertigen Seife ein Laugenüberschuss von max. 0,05% vorhanden ist. Vielfach werden die Seifen heute nicht mehr direkt aus den Fetten, sondern aus den durch Fettspaltung gewonnenen Fettsäuren hergestellt. Übliche Seifen-Zusätze sind Fettsäuren, Fettalkohole, Lanolin, Lecithin, pflanzliche Öle, Partialglyceride u.a. fettähnliche Substanzen zur Rückfettung der gereinigten Haut, Antioxidantien wie Ascorbyl-Palmitat oder Tocopherol zur Verhinderung der Autooxidation der Seife (Ranzigkeit), Komplexmierungsmittel wie Nitrilotriacetat zur Bindung von Schwermetall-Spuren, die den autooxidativen Verderb katalysieren könnten, Parfüm-Öle zur Erzielung der gewünschten Duftnoten, Farbstoffe zur Einfärbung der Seifenstücke und ggf. spezielle Zusätze.

[0124] Flüssige Seifen basieren sowohl auf K-Salzen natürlicher Fettsäuren als auch auf synthetischen Aniontensiden. Sie enthalten in wässriger Lösung weniger waschaktive Substanzen als feste Seifen, haben die üblichen Zusätze, ggf.

mit viskositätsregulierenden Bestandteilen sowie Perlglanz-Additiven. Wegen ihrer bequemen und hygienischen Anwendung aus Spendern werden sie vorzugsweise in öffentlichen Waschräumen und dergleichen verwendet. Wasch-Lotionen für besonders empfindliche Haut basieren auf mild wirkenden synthetischen Tensiden mit Zusätzen hautpflegender Substanzen, pH-neutral oder schwach sauer (pH 5,5) eingestellt.

[0125] Zur Reinigung vornehmlich der Gesichtshaut gibt es eine Reihe weitere Präparate, wie Gesichtswässer, Reinigungs-Lotionen, -Milche, -Cremes, -Pasten; Gesichtspackungen dienen z.T. der Reinigung, überwiegend jedoch der Erfrischung und Pflege der Gesichtshaut. Gesichtswässer sind meist wässrige-alkoholische Lösungen mit geringen Tensid-Anteilen sowie weiteren hautpflegenden Substanzen. Reinigungs-Lotionen, -Milche, -Cremes und -Pasten basieren meist auf O/W-Emulsionen mit relativ geringen Gehalten an Fettkomponenten mit reinigenden und pflegenden Zusätzen. Sogenannte Scruffing- und Peeling-Präparate enthalten mild keratolytisch wirkende Substanzen zur Entfernung der obersten abgestorbenen Haut-Horn-Schichten, z.T. mit Zusätzen abrasiv wirkender Pulver. Die seit langem als mildes Hautreinigungsmittel verwendete Mandelkleie ist auch heute noch vielfach Bestandteil solcher Präparate. In Mitteln zur reinigenden Behandlung unreiner Haut sind außerdem antibakterielle und entzündungshemmende Substanzen enthalten, da die Talgansammlungen in Komedonen (Mitessern) Nährböden für bakterielle Infektionen darstellen und zu Entzündungen neigen. Die angebotene breite Palette verschiedener Hautreinigungs-Produkte variiert in Zusammensetzung und Gehalt an diversen Wirkstoffen, abgestimmt auf die verschiedenen Hauttypen und auf spezielle Behandlungsziele.

[0126] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte kosmetische Mittel sind Mittel zur Beeinflussung des Körpergeruchs. Insbesondere sind hier deodorierende Mittel gemeint. Derartige Deodorantien können Gerüche überdecken, entfernen oder zerstören. Unangenehme Körpergerüche entstehen bei bakterieller Zersetzung des Schweißes, insbesondere in den feuchtwarmen Achselhöhlen, wo Mikroorganismen gute Lebensbedingungen finden. Dementsprechend sind die wichtigsten Inhaltsstoffe von Deodorantien keimhemmende Substanzen. Insbesondere sind solche keimhemmenden Substanzen bevorzugt, die eine weitgehende selektive Wirksamkeit gegenüber den für den Körpergeruch verantwortlichen Bakterien besitzen. Bevorzugte Wirkstoffe haben dabei jedoch lediglich eine bakterio-statische Wirkung und töten die Bakterienflora keinesfalls ganz ab. Zu den keimhemmenden Mitteln können generell alle geeigneten Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen grampositive Bakterien gerichtet werden. Beispielsweise sind dies Irgasan DP 300 (Trichlosan, 2,4,4'-Trichlor-2'-Hydroxydiphenylether), Chlorhexidin (1,1'-Hexamethylenbis(5-(4'-chlor-phenyl)-biguanid) sowie 3,4,4'-Trichlorcarbanilid. Auch quartäre Ammonium-Verbindungen sind prinzipiell ebenfalls geeignet. Aufgrund ihrer hohen antimikrobierenden Wirksamkeit werden all diese Stoffe bevorzugt nur in geringen Konzentrationen von etwa 0,1 bis 0,3 Gew.-% eingesetzt. Weiterhin haben auch zahlreiche Riechstoffe antimikrobielle Eigenschaften. Dementsprechend werden derartige Riechstoffe mit antimikrobiellen Eigenschaften in Deodorantien bevorzugt eingesetzt. Insbesondere sind hier Farnesol und Phenoxyethanol zu nennen. Daher ist es insbesondere bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Deodorantien solche selbst bakterio-statisch wirksamen Riechstoffe enthalten. Dabei können die Riechstoffe wieder in Form von Nanokapseln enthalten sein. Es ist jedoch auch möglich, dass gerade diese antibakteriell wirksamen Riechstoffe nicht in Form von Nanokapseln eingesetzt werden und dann in Mischungen mit anderen Riechstoffen, die in Nanokapseln vorliegen, eingesetzt sind. Eine weitere Gruppe wesentlicher Inhaltsstoffe von Deodorantien sind Enzym-inhibitoren, die die Zersetzung des Schweißes durch Enzyme hemmen, wie beispielsweise Citronensäuretriethylester oder Zinkglycinat. Wesentliche Inhaltsstoffe von Deodorantien sind weiterhin auch Antioxi-dantien, die eine Oxidation der Schweißbestandteile verhindern sollen.

[0127] In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem kosmetischen Mittel um ein Haarfestlegemittel, das zur Festigung Polymere enthält. Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn unter den Polymeren mindestens ein Polyurethan enthalten ist.

[0128] Grundsätzlich sind alle im Zusammenhang mit den Nanokapseln sowie den Mitteln der Erfindung offenbarten Ausführungsformen auch auf die beschriebenen Verfahren und Verwendungen anwendbar und umgekehrt. So ist es beispielsweise selbstverständlich, dass alle hierin beschriebenen speziellen Nanokapseln in den genannten Mitteln und Verfahren anwendbar sind und wie hierin beschrieben verwendet werden können.

[0129] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, die Erfindung ist aber nicht darauf beschränkt.

Beispiele

[0130] *Materialien:* Alle Monomere, Methylmethacrylat (MMA, Merck, $\geq 99\%$ stab.), Butylmethacrylat (BMA, Merck, $\geq 99\%$ stab.), Methacrylsäure (MAA, Acros, 99.5% stab) und 1,4-Butanedioldimethacrylat (BDDMA, Aldrich, 95%) wurden wie erhalten ohne weitere Aufreinigung verwendet. Natriumdodecylsulfat (SDS, Lancaster, 99%), Hexadecan (HD, Merck $\geq 99\%$) und der Initiator Kaliumperoxodisulfat (KPS, Merck, zur Analyse) wurden wie erhalten verwendet. Der Duftstoff α -Pinen wurde vom Henkel-Duftstoffzentrum erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für alle Experimente wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Beispiel 1: Riechstoffverkapselung

[0131] Eine Mischung der Monomere MMA, BMA, MAA und BDDMA (Gesamtmenge Monomere: 4 g) und 0,25 g Hexadecan wurden in 2 g des Duftstoffs α -Pinen aufgelöst. Eine Lösung von 24 g Wasser mit 0,023 g SDS als Stabilisator wurde dann zu der klaren hydrophoben Riechstoff-/Monomer-/Hexadecan-Mischung gegeben. Zur Herstellung der Präemulsion wurde die Mischung dreimal mit einem Ultra-Turrax (Grad 3) homogenisiert. Die Miniemulsion wurde durch Ultraschallbehandlung der Präemulsion für 120 s (gepulst: 10s; 5s Pause) bei 90% Amplitude (Branson sonifier W450 Digital, 1/2" tip) unter Eis-Kühlung hergestellt. Die Miniemulsion wurde in einen Rundbodenkolben gefüllt und 0,08 g KPS zugegeben. Die Polymerisation wurde bei 72 °C für 5 h unter Rühren durchgeführt. Die Monomerzusammensetzungen sind in Tabelle 1 in Gew.-% (wt%), bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren aufgelistet. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde wie oben beschrieben mittels der Fox-Gleichung berechnet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Monomerzusammensetzung (in Gew.-%), berechnete T_g der Polymerhülle, Kapselgrößen (z-average), Verkapselungseffizienzen, und Duftstoff-Freisetzung der Proben S0-S11.

	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Monomer	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MMA	82,5	80	75	72,5	67,5	60	50	35	87,5	85	82,5	81
BMA	7,5	5	10	12,5	17,5	25	35	50	5	5	5	5
MAA	10	10	10	10	10	10	10	10	2,5	5	7,5	9
BDDMA	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
T_g ¹ [°C]	106	109	103	100	95	87	77	63	102	104	107	108
Kapseldurchmesser ² [nm]	166	186	168	176	192	182	154	178	170	164	172	175
EE _{SC} ³ [%]	88	91	90	73	73	30	30	8	77	83	88	89
EE _{HS-GC} ⁴ [%]	88	90	78	70	28	18	8	6	70	80	85	86
Freisetzung ⁵ [%]	88	90	72	67	28	18	3	0	2	12	41	65
Relative Freisetzung ⁶ [%]	100	100	92	96	100	100	38	0	3	15	48	76

¹ berechnet mittels Fox Gleichung;

² z-average (Durchmesser) berechnet durch Dynamic Light Scattering (DLS);

³ Verkapselungseffizienz bestimmt durch Feststoffgehalt der gefriergetrockneten Proben;

⁴ Verkapselungseffizienz bestimmt durch Headspace-GC (geschlossene Kapseln; pH3; 60 °C, 30 min);

⁵ Freigesetzter Anteil von α -Pinen nach pH-Wert-Erhöhung auf pH 9 bestimmt mittels Headspace-GC (60 °C, 30 min) basierend auf eingesetzter Menge Duftstoff;

⁶ Freigesetzter Anteil von α -Pinen nach pH-Wert-Erhöhung auf pH 9 bestimmt mittels Headspace-GC (60 °C, 30 min) basierend auf EE_{GC} Ergebnissen.

[0132] Der Feststoffgehalt (SC) wurde gravimetrisch mittels Gefriertrocknung der Proben bestimmt. Vorher wurden zwei verschiedene theoretische Feststoffgehalte berechnet. SC1 ohne die Masse des Riechstoffs und SC2 einschließlich der Masse des Riechstoffs. Aufgrund der Bestimmung des Feststoffgehalts mittels Gefriertrocknung bleiben die Nanokapseln intakt und der verkapselte Riechstoff wird bei der Messung des Feststoffgehalts SC2 mitbestimmt. Unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes bei Polymerisation kann durch den Vergleich des praktisch gemessenen Feststoffgehalts SC mit den oben genannten theoretischen Werten die Menge an verkapseltem Riechstoff berechnet werden. Der Anteil an verkapseltem Riechstoff im Vergleich zur Einsatzmenge bei der Synthese wird in Tabelle 1 als Verkapselungseffizienz (engl.: Encapsulation Efficiency) EE_{Esc} in Prozent angegeben.

[0133] Die Partikelgröße wurde mittels Dynamic Light Scattering (DLS) unter Verwendung eines Malvern Instruments Zetasizer Nano bei einem Winkel von 173° (Rückstreuung) und 25°C gemessen. Für die Messung wurde die Emulsion mit deionisiertem Wasser solange verdünnt, bis eine leicht trübe Lösung erhalten wurde. Die Partikelgröße ist als Z-Mittel [nm] angegeben.

[0134] Der theoretisch berechneten Feststoffgehalt SC1 beträgt 14,3%. Die Angabe der Verkapselungseffizienz EE_{Esc} in Tabelle 1 zeigt, dass der Riechstoff eingeschlossen wurde und während der Gefriertrocknung nicht verdampfte. Die Ergebnisse zeigen, dass die verwendeten Zusammensetzungen den Riechstoff unterschiedlich effizient verkapseln konnten.

Beispiel 2: Bestimmung von freigesetztem α -Pinen

[0135] *Probenvorbereitung für Headspace Messungen:* Für die Headspace Messungen wurden von jeder Probe 10 %ige Lösungen durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser hergestellt. Für die manuelle Vorbereitung wurden 10 μ L jeder verdünnten Lösung in ein 20 ml Headspace-Röhrchen gegeben und schnell verschlossen, um das Verdampfen des Analyts zu verhindern. Die verschlossenen Nanokapseln mit einem intrinsischen pH von ungefähr 3 wurden in Wasser gemessen. Für die Messung der geöffneten Nanokapseln, wurden die verdünnten Lösungen in Röhrchen mit einer Pufferlösung pH 9 gegeben. Durch Messungen bei 60°C und einer Äquilibrationszeit von 30 Minuten wurde für jede Messung die maximale Fläche bestimmt.

[0136] Die Effizienz der Verkapselung wurde quantitativ mit Headspace Gaschromatographie bestimmt. Damit können flüchtige Substanzen über einer festen oder flüssigen Probe analysiert werden. Eine quantitative Analyse der freien Riechstoffe über der Probe kann mittels eines externen Standards erfolgen. Die GC-Messungen wurden mit einem Agilent 7890 Gaschromatograph und einem Agilent G1888 Headspace sampler mit einem FID Detektor durchgeführt. Eine Agilent 19091 J-413 Säule wurde mit H₂ als Trägergas verwendet. Die Ofentemperatur des GC-Programms war wie folgt: 40 °C halten für 2 min isotherm, Anstieg 1: 10 °C/min auf 150 °C, halten für 4 min isotherm, Anstieg 2: 20C°/min auf 250°C. Die Temperatur in dem Headspace-Ofen betrug 60°C und die Äquilibrationszeit betrug 30 min (sofern nicht anders angegeben) unter starken Schütteln.

[0137] Die Ergebnisse der Messungen sind in den Figuren 1 (freier und verkapselter Riechstoff bei pH=3) und 2 (freier Riechstoff bei pH=3 und pH=9 und freigesetzter Riechstoff beim Erhöhen des pH von 3 auf 9) und 3 (freier Riechstoff bei pH=3 und pH=9 und freigesetzter Riechstoff beim Erhöhen des pH von 3 auf 9) als graphischer Plot der bestimmten Riechstoff (α -Pinen) Mengen gegen die T_g des Polymers bzw. die Menge an MAA in Gew.-% (wt%) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Polymere mit höherer T_g den Riechstoff effizienter verkapseln können. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass Polymere mit größeren Anteilen an pH-sensitiven Gruppen bei einer Erhöhung des pH-Werts den Riechstoff effizienter freisetzen können.

Beispiel 3: Bestimmung der Verkapselungseffizienz für weitere Riechstoffe

[0138] Die in den Beispielen 1 und 2 verwendete Monomermischung S1 wurde für die Verkapselung weiterer Riechstoffe verwendet und die Verkapselungseffizienz wie oben beschrieben gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Verkapselungseffizienz für weitere Riechstoffe

Duftstoff	Verkapselungseffizienz EE _{Esc}
α -Pinen	91%
Lilial	77%
Citronellal	72%
β -Damascone	72%
α -Damascone	52%

EP 2 963 103 A1

(fortgesetzt)

5
10
15

Duftstoff	Verkapselungseffizienz EEsc
Ionon	46%
Citronellol	25%
Dihydromyrcenol	4%
Geraniol	0%
Hexenol	0%
α -Pinen + β -Damascone	80%
α -Pinen + Ionon	69%
α -Pinen + Dihydromyrcenol	29%

[0139] Tabelle 3 gibt die Hansen-Parameter für die getesteten Riechstoffe an.

20
25
30
35

Tabelle 3: Hansen-Parameter

Duftstoff	δd	δp	δh	δt
Citronellal	16,2	5,9	5,2	18,01
Citronellol	16,1	4,8	10,8	19,97
α -Damascone	17,1	5,7	5,8	18,94
β -Damascone	17,4	4,9	5,3	18,84
Dihydromyrcenol	16	4,3	10,7	19,72
Geraniol	16,3	4,1	11,3	20,25
Hexenol	16	6,7	13,4	21,92
Ionone	17,1	5,7	5,8	18,94
Jasmone	17	5,2	5,1	18,49
Lilial	17,3	2,3	4,8	18,10
Phenylethylalkohol	18,8	7,6	13	24,09
α -Pinen	15,6	4,3	0	16,18

40 **[0140]** Die Ergebnisse zeigen, dass die Verkapselungseffizienz mit den Hansen-Parametern korreliert.

Beispiel 4: Verkapselungseffizienz mit Butandioldimethacrylat (BDDMA) als Vernetzer

45 **[0141]** Folgende Monomerzusammensetzung (Tabelle 4) wurde zur Herstellung von Nanokapseln analog zu den Beispielen 1 und 2 verwendet

Tabelle 4: Monomerzusammensetzung (in Gew%)

50
55

	S0	S12	S13	S14	S1
MMA	82,5	82	81,5	81	80
BMA	7,5	7	6,5	6	5
MAA	10	10	10	10	10
BDDMA	0	1	2	3	5
T _g (geschätzt) [°C]	106	107	107	108	109

[0142] Die Verkapselungseffizienz von α -Pinen wurde analog zu Beispiel 2 bestimmt (Headspace: 30 Minuten GG-Zeit; 60°C). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 gezeigt.

Tabelle 5: Verkapselungseffizienz in Abhängigkeit der Menge an Vernetzer

Gew.-% Vernetzer BDDMA	Verkapselungseffizienz EEsc
0	88
1	89
2	90
3	90
5	91

Tabelle 6: DLS Messungen und Bestimmung des Feststoffgehalts (SC2) durch Gefriertrocknung

Probe	Z-Average [nm] (Zetasizer)	SC2 [%]
S0	166	20,1
S12	162	20,3
S13	169	20,3
S14	170	20,3
S1	186	20,3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung pH-sensitiver Nanokapseln, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren umfasst:

(i) Emulgieren einer Monomermischung in eine kontinuierliche wässrige Phase, insbesondere Wasser, die mindestens einen Stabilisator, insbesondere mindestens ein Tensid, umfasst, um eine Präemulsion zu bilden, wobei die Monomermischung bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung umfasst:

(a) 2,5 bis 19,0 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 10,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-Monomers;

(b) 71,0 bis 97,5 Gew.-%, insbesondere 80,0 bis 90,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-C₁₋₁₀-Alkylester-Monomers;

(c) 0,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, mindestens eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen trägt, vorzugsweise eines Divinylbenzols oder eines Di- oder Triesters eines C₂-C₁₀ Polyols mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, insbesondere eines Di- oder Triesters eines C₂-C₁₀ Alkandiolis oder -triols mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, wobei die Monomere derart gewählt sind, dass das aus der Monomermischung erhältliche Copolymer eine analog zur Fox-Gleichung berechnete theoretische Glasübergangstemperatur T_g von 95°C oder mehr, insbesondere 100°C oder mehr, noch bevorzugter 105°C oder mehr, aufweist;

(ii) Homogenisieren der Präemulsion, um stabilisierte Miniemulsionströpfchen zu bilden, die die Monomermischung enthalten;

(iii) Polymerisieren der Monomere in den Miniemulsionströpfchen, um pH-sensitive Nanokapseln zu erhalten.

2. Verfahren zum Verkapseln mindestens einer hydrophoben Verbindung in pH-sensitiven Nanokapseln, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren umfasst:

(i) Emulgieren der mindestens einen hydrophoben Verbindung und einer Monomermischung in eine kontinuierliche wässrige Phase, insbesondere Wasser, die mindestens einen Stabilisator, insbesondere mindestens ein Tensid, umfasst, um eine Präemulsion zu bilden, wobei die Monomermischung bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung umfasst:

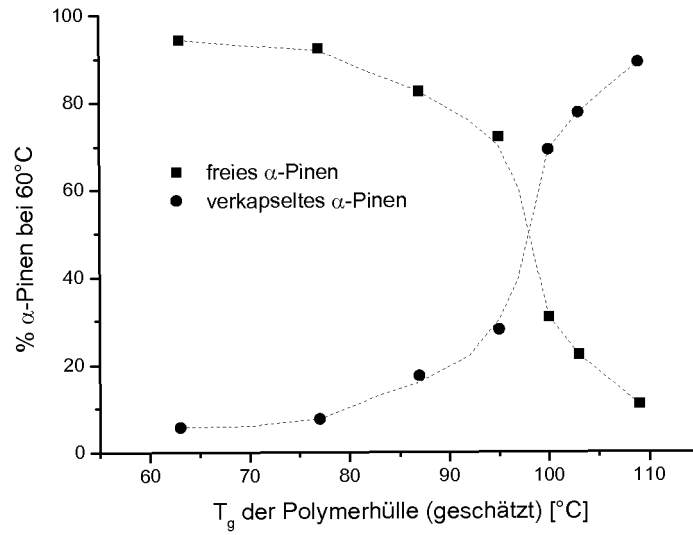
- (a) 2,5 bis 19,0 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 10,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-Monomers;
- (b) 71,0 bis 97,5 Gew.-%, insbesondere 80,0 bis 90,0 Gew.-%, mindestens eines einfach ethylenisch ungesättigten C₃₋₅-Carbonsäure-C₁₋₁₀-Alkylester-Monomers;
- (c) 0,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, mindestens eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen trägt, vorzugsweise eines Divinylbenzols oder eines Di- oder Triesters eines C₂-C₁₀ Polyols mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, insbesondere eines Di- oder Triesters eines C₂-C₁₀ Alkandiols oder-triols mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, wobei die Monomere derart gewählt sind, dass das aus der Monomermischung erhaltliche Copolymer eine analog zur Fox-Gleichung berechnete theoretische Glasübergangstemperatur T_g von 95°C oder mehr, insbesondere 100°C oder mehr, noch bevorzugter 105°C oder mehr, aufweist;
- (ii) Homogenisieren der Präemulsion, um stabilisierte Miniemulsionströpfchen zu bilden, die die Monomermischung enthalten;
- (iii) Polymerisieren der Monomere in den Miniemulsionströpfchen, um pH-sensitive Nanokapseln, die die mindestens eine hydrophobe Verbindung einschließen, zu erhalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gemittelte Größe der Nanokapseln im Größenbereich von 30 bis 5000 nm, vorzugsweise 30 bis 1000 nm, insbesondere 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt 100 bis 300 nm liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine hydrophobe Verbindung
- (a) einen Hansen-Parameter δ_t von weniger als 20, insbesondere weniger als 19 hat;
- (b) einen Hansen-Parameter δ_h von weniger als 10, insbesondere weniger als 6 hat; und/oder
- (c) ein hydrophober Riechstoff oder eine hydrophobe Riechstoffmischung ist, der/die aus synthetischen, semi-synthetischen oder natürlichen Riechstoffen oder Riechstoffmischungen ausgewählt wird, insbesondere alpha-Pinen, Lilial, Citronellal, Citronellol, Ionon, alpha-Damascone, beta-Damascone, Jasmon und Mischungen davon.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine einfach ethylenisch ungesättigte C₃-C₅-Carbonsäure-Monomer ausgewählt wird aus Methacrylsäure (MAA), Acrylsäure (AA), Fumarsäure, Methylnmaleinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Mischungen von zwei oder mehr davon, insbesondere Methacrylsäure (MAA), Acrylsäure (AA) oder Mischungen davon.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine einfach ethylenisch ungesättigte C₃₋₅-Carbonsäure-C₁₋₁₀-Alkylester-Monomer ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylester oder eine Mischungen davon ist.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine ethylenisch ungesättigte C₃₋₅-Carbonsäure-C₁₋₁₀-Alkylester-Monomer ein Methacrylsäure-C₁-C₅-Alkylester-Monomer, insbesondere ein Methacrylsäuremethylester-Monomer, ein Methacrylsäure-n-butylester-Monomer oder eine Mischung daraus ist, besonders bevorzugt eine Mischung aus Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäure-n-butylester im Gewichtsverhältnis von 3,5:1 bis 16:1, vorzugsweise 6:1 bis 16:1.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Di- oder Triester eines C₂-C₁₀ Polyols mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, ein Diester von Methacrylsäure oder Acrylsäure mit 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder 1,5-Pentandiol, insbesondere ein Methacrylsäureester von 1,4-Butandiol ist.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (i) ferner eine ultrahydrophobe Verbindung, insbesondere ein C₁₂₋₂₈ Kohlenwasserstoff, noch bevorzugter ein C₁₄₋₂₆ Alkan in die kontinuierliche Phase emulgiert wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Monomermischung eine Monomermischung verwendet wird, die umfasst:
- (a) 2,5 bis 15,0 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 10,0 Gew.-% Methacrylsäure (MAA);

EP 2 963 103 A1

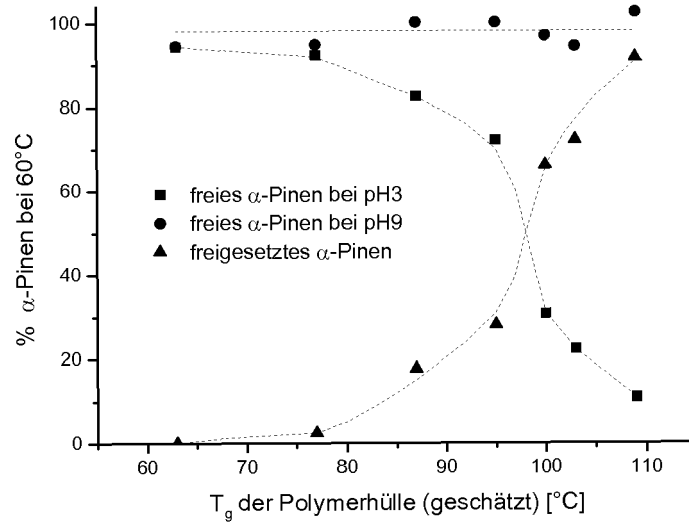
- (b) 67,5 bis 80,0 Gew.-%, insbesondere 72,5 bis 80,0 Gew.-%, Methylmethacrylat (MMA);
(c) 5,0 bis 17,5 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 12,5 Gew.-%, n-Butylmethacrylat (BMA); und
(d) 0,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, 1,4-Butandiol-Dimethacrylat (BDDMA).

- 5 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Monomermischung als Lösung der Monomere in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel eingesetzt wird.
- 10 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Stabilisator ein Tensid, vorzugsweise ein anionisches Tensid, bevorzugter Natriumdodecylsulfat (SDS) ist.
- 15 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Polymerisation ein Polymerisationsinitiator zu der Miniemulsion hinzugefügt wird, insbesondere ein wasserlöslicher Radikalbildner, besonders bevorzugt Kaliumperoxodisulfat (KPS).
- 20 14. Nanokapsel erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Nanokapsel nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein hydrophober Riechstoff in der Nanokapsel verkapselt ist.
- 25 16. Zusammensetzung, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, Luftpflegemittel, kosmetisches Mittel oder Klebstoff, enthaltend die Nanokapsel nach Anspruch 14 oder 15.
- 30 17. Verwendung der Nanokapsel nach Anspruch 14 oder 15 zur Verkapselung eines Riechstoffs.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

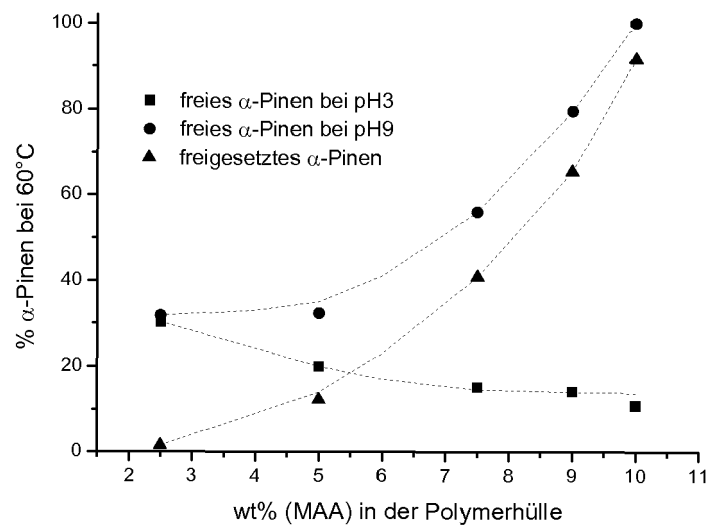
Figur 1



Figur 2



Figur 3





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 14 17 5713

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	EP 0 240 424 A1 (UNIV RENNES [FR]) 7. Oktober 1987 (1987-10-07)	1,3,5-8, 12-14,16	INV. C11D3/37 C11D3/50 C11D17/00
Y	* Ansprüche 1, 5-9; Beispiele 3A-B *	1-17	
Y	WO 2005/105291 A1 (CIBA SPEC CHEM WATER TREAT LTD [GB]; DUNGWORTH HOWARD ROGER [GB]; WEST) 10. November 2005 (2005-11-10) * Ansprüche 1, 3, 5-12, 14; Beispiel 3; Tabelle 2 *	1-14,16	
Y	WO 2009/090169 A1 (BASF SE [DE]; HENTZE HANS-PETER [FI]; JUNG MARC RUDOLF [DE]; KOPLIN TO) 23. Juli 2009 (2009-07-23) * Ansprüche 1-5; Beispiel 7 *	1-17	
A	EP 1 443 058 A1 (FIRMENICH & CIE [CH]) 4. August 2004 (2004-08-04) * Ansprüche 1, 5, 6, 8; Beispiel 1 *	14-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 9. Januar 2015	Prüfer Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

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

EP 14 17 5713

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.

09-01-2015

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0240424	A1	07-10-1987	DE 3770308 D1	04-07-1991
			EP 0240424 A1	07-10-1987
			ES 2029844 T3	01-10-1992
			FR 2596399 A1	02-10-1987

WO 2005105291	A1	10-11-2005	AT 471758 T	15-07-2010
			CN 1946475 A	11-04-2007
			DK 1740302 T3	27-09-2010
			EP 1740302 A1	10-01-2007
			ES 2348029 T3	26-11-2010
			JP 5026955 B2	19-09-2012
			JP 2007534855 A	29-11-2007
			KR 20070012682 A	26-01-2007
			US 2007224899 A1	27-09-2007
			WO 2005105291 A1	10-11-2005

WO 2009090169	A1	23-07-2009	AR 070173 A1	17-03-2010
			AU 2009204843 A1	23-07-2009
			CA 2711200 A1	23-07-2009
			CN 102015092 A	13-04-2011
			CO 6290721 A2	20-06-2011
			EP 2237874 A1	13-10-2010
			ES 2386241 T3	14-08-2012
			JP 2011515203 A	19-05-2011
			KR 20100114895 A	26-10-2010
			RU 2010133729 A	27-02-2012
			TW 200936235 A	01-09-2009
			US 2010286018 A1	11-11-2010
			WO 2009090169 A1	23-07-2009

EP 1443058	A1	04-08-2004	CN 1742024 A	01-03-2006
			EP 1443058 A1	04-08-2004
			EP 1590378 A1	02-11-2005
			JP 4495720 B2	07-07-2010
			JP 2006518790 A	17-08-2006
			US 2005238608 A1	27-10-2005
			WO 2004067584 A1	12-08-2004

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

- DE 19628142 A1 [0054]
- DE 19628143 A1 [0054]
- EP 0401565 A1 [0054]
- DE 4435423 A [0059]
- DE 4419518 A [0059]
- DE 4435422 A [0059]
- WO 9507331 A [0082]
- EP 0727448 B [0086]
- DE 4300772 A [0086]
- DE 4221381 C [0086]
- DE 4303320 A [0086]
- DE 4417734 A [0086]
- DE 19540086 A [0086]
- EP 0280223 A [0087]
- GB 9419091 A [0088]
- EP 0232202 A [0088]
- EP 0427349 A [0088]
- EP 0472042 A [0088]
- EP 0542496 A [0088]
- WO 9218542 A [0088]
- WO 9308251 A [0088]
- WO 9316110 A [0088]
- WO 9428030 A [0088]
- WO 9507303 A [0088]
- WO 9512619 A [0088]
- WO 9520608 A [0088]
- DE 19600018 A [0088]
- US 3158615 A [0089]
- US 4524009 A [0089]
- US 4639325 A [0089]
- EP 0150930 A [0089]
- JP 5339896 A [0089]
- WO 9520029 A [0090]
- DE 2334899 A [0094]
- EP 0026529 A [0094]
- DE 3526405 A [0094]
- EP 0164514 A [0094]
- DE 4400024 A [0095]
- DE 19715872 A [0099]
- EP 0522506 A [0113]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **T. G. FOX.** *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, vol. 1, 123 [0017]
- **J. BRANDRUP ; E. H. IMMERGUT ; E. A. GRULKE.** *Polymer Handbook.* Wiley, 2003 [0019]
- **HOUBEN-WEYL.** *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 14/1, Makromolekulare Stoffe. Georg-Thieme-Verlag, 1961, vol. 14-1, 411-420 [0050]