



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 006 405 A1** 2005.08.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 006 405.9**

(22) Anmeldetag: **10.02.2004**

(43) Offenlegungstag: **25.08.2005**

(51) Int Cl.7: **B01J 13/22**
D06M 23/12

(71) Anmelder:
**Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 40589
Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:
Köster, Martin, Dr., 40593 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Drucklabile Mikrokapseln**

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, die man beispielsweise dadurch erhält, indem man

(a1) aus rheoplexen Phasen, kationischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,

(a2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,

(a3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Textiltechnik und betrifft neue drucklabile Mikrokapseln mit einem Gehalt an rheoplexen Wirkstoffphasen, ein Verfahren zur textilen Ausrüstung sowie die Verwendung der Mikrokapseln zu diesem Zweck.

Stand der Technik

[0002] Unter den Begriffen "Mikrokapsel" oder „Nanokapsel" werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,0001 bis etwa 5 und vorzugsweise 0,005 bis 0,5 mm verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden geschmolzene Wachse in einer Matrix aufgenommen („microspunge"), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Nach einem dritten Verfahren werden Partikel abwechselnd mit Polyelektrolyten unterschiedlicher Ladung beschichtet („layer-by-layer"-Verfahren). Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi Arabicum, Agar-Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteinhydrolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

[0003] Beispiele für Mikrokapseln des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial): Hallcrest Microcapsules (Gelatine, Gummi Arabicum), Coletica Thalaspheeres (maritimes Collagen), Lipotec Millicapseln (Alginsäure, Agar-Agar), Induchem Unispheres (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); Unicerin C30 (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), Kobo Glycospheres (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), Softspheres (modifiziertes Agar-Agar) und Kuhs Probiol Nanospheres (Phospholipide) sowie Primaspheres und Primasponges (Chitosan, Alginate) und Primasys (Phospholipide). Chitosanmikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patenanmeldungen der Patentanmelderin [WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929].

[0004] Mikrokapseln bzw. mikroverkapselte Wirkstoffe finden in vielen Bereichen des täglichen Lebens, bei denen eine gezielte Freisetzung von Wirkstoffen unter mechanischer Beanspruchung gewünscht wird, bereits Verwendung. Bei Textilausrüstungen mit Mikrokapseln beispielsweise besteht der Vorteil darin, dass die mikroverkapselten Wirkstoffe erst während des Gebrauchs freigesetzt werden. Für die einfache Anwendbarkeit über den gesamten Lebenszyklus von Textilien im allgemeinen und Bekleidung im besonderen wäre ein wiederholtes Eintragen der Mikrokapseln nach dem Waschvorgang, ähnlich wie bei einem Weichspüler erforderlich. Es stellte sich jedoch bisher stets heraus, dass die Mikrokapselsysteme entweder den mechanischen Belastungen beim Auftragen nicht standhielten oder aber so belastbar waren, dass sie während der späteren Gebrauchsphase nicht planmäßig aufbrachen.

Aufgabenstellung

Beschreibung der Erfindung

[0005] Gegenstand der Erfindung Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 und insbesondere 0,005 bis 0,1 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, die erhältlich sind, indem man

(a1) aus rheoplexen Phasen, kationischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,

(a2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
(a3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt;

oder

(b1) aus rheoplexen Phasen, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
(b2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
(b3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt;

oder

(c1) aus rheoplexen Phasen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
(c2) die Matrix mit einer Kationpolymerlösung versetzt und
(c3) die Mischung auf einen pH-Wert einstellt der oberhalb des pK_S -Wertes des Kationpolymers liegt;

oder

(d1) die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen mit Ölkörpern in Gegenwart von Emulgatoren zu O/W-Emulsionen verarbeitet,
(d2) die so erhaltenen Emulsionen mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt,
(d3) die so erhaltene Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen in Kontakt bringt und
(d4) die so erhaltenen Verkapselungsprodukte von der wässrigen Phase abtrennt;

oder

die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen abwechselnd mit Schichten aus unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten einhüllt (layer-by-layer-Technologie).

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mikrokapseln während des Waschvorgangs stabil bleiben, da sich die Matrix infolge der Bewegung der Waschmittelflotte verhärtet. Erst unter allmählicher Druckbelastung, also beim Tragen der Textilien, bricht die Kapsel und setzt die Wirkstoffe in gewünschter Weise frei.

[0007] Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 und insbesondere 0,005 bis 0,1 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei denen man

(a1) aus rheoplexen Phasen, kationischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
(a2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
(a3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt;

oder

(b1) aus rheoplexen Phasen, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
(b2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
(b3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt;

oder

(c1) aus rheoplexen Phasen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
(c2) die Matrix mit einer Kationpolymerlösung versetzt und
(c3) die Mischung auf einen pH-Wert einstellt der oberhalb des pK_S -Wertes des Kationpolymers liegt;

oder

(d1) die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen mit Ölkörpern in Gegenwart von Emulgatoren zu O/W-Emulsionen verarbeitet,
(d2) die so erhaltenen Emulsionen mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt,
(d3) die so erhaltene Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen in Kontakt bringt und
(d4) die so erhaltenen Verkapselungsprodukte von der wässrigen Phase abtrennt;

oder

die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen abwechselnd mit Schichten aus unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten einhüllt (layer-by-layer-Technologie).

Rheoplexe Phasen

[0008] Unter dem Begriff rheoplexe Phasen versteht der Fachmann Flüssigkeiten, die sich bei schnellem Rühren oder Schütteln verfestigen bzw. deren Viskosität im Gegensatz zu Newton'schen Flüssigkeiten zunimmt. Solche Zubereitungen sind an sich hinreichend bekannt und werden beispielsweise in der Antriebstechnik für sogenannte Viskosekupplungen genutzt oder auch bei der Sekundärförderung von Erdöl eingesetzt. Typische Beispiele für Stoffe, die als wässrige Zubereitungen rheoplexe Phasen bilden sind Stärken, wie z.B. Kartoffelstärke, Maisstärke, Reisstärke und dergleichen [vgl. J.Texture Stud. 17(3), 253–265 (1986)]. Zur Herstellung der rheoplexen Phasen reicht es aus, die Ausgangsstoffe – also vorzugsweise die Stärke – unter Rühren in Wasser zu lösen und zu homogenisieren. Um später eine homogene Verteilung der Wirkstoffe in der rheoplexen Phasen sicherzustellen, empfiehlt es sich, die zu verkapselnden Wirkstoffe an dieser Stelle ebenfalls zuzusetzen.

Wirkstoffe

[0009] Die Auswahl der Wirkstoffe ist an sich unkritisch und richtet sich ausschlich danach, welcher Effekt auf der Haut bewirkt werden soll. Bevorzugt sind Wirkstoffe, die feuchtigkeitsspendende Eigenschaften aufweisen, Cellulitis entgegenwirken und/oder selbstbräunend sind. Typische Beispiele sind Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Carotine, Koffein, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonukleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte, β -Glucane, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, Chitosan, Dihydroxyaceton, Menthol, Squalan, essentielle Öle (z.B. Jojobaöl), pflanzliche Proteine und deren Hydrolyseprodukte, Pflanzenextrakte, wie z.B. Prunusextrakt, Bambaranussextrakt und Vitaminkomplexe zu verstehen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von

- Squalan,
- Chitosan,
- Menthol,
- Retinol (Vitamin A),
- Koffein,
- pflanzliche Proteine und deren Hydrolyseprodukte,
- Carotine und
- Jojobaöl

da diese

- zum Gleichgewicht der cutanen Hydrolipidschicht beitragen,
- dem Wasserverlust und damit der Faltenbildung vorbeugen,
- die Haut erfrischen und Ermüdungserscheinungen entgegenwirken,
- der Haut ein weiches und elastisches Gefühl verleihen,
- die Hautdrainage, die Zufuhr von Nährstoffen und die Blutzirkulation verbessern,
- gegen oxidativen Stress, Umweltgifte, Hautalterung und freie Radikale wirken,
- den durch Wasser und Sonne bewirkten Verlust an Fetten ausgleichen,
- die Wasserbeständigkeit von UV-Filtern verbessern,
- eine homogene Bräunung gewährleisten und schließlich zudem auch
- antimikrobielle Eigenschaften besitzen.

[0010] Der Anteil der Wirkstoffe an den rheoplexen Phasen kann 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25 und insbesondere 15 bis 20 Gew.-% betragen.

Polymere als Hüllmaterial

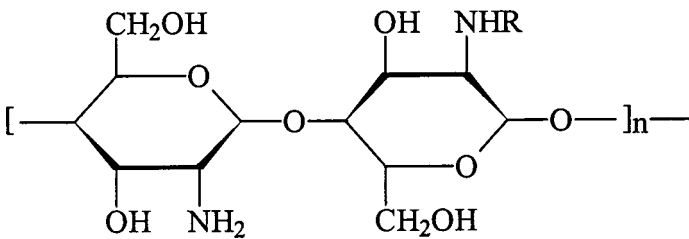
[0011] In einer ersten Ausgestaltungsform der Erfindung erfolgt die Hüllbildung durch Koazervation zwischen kationischen und anionischen Polymeren, wobei die eine Komponente zusammen mit den rheoplexen Phasen in der Matrix (= rheoplexe Phase, Wirkstoff, Polymer) vorliegt, welche dann in eine Zubereitung der anderen Komponente eingebracht wird.

- Kationische Polymere

[0012] Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400[®] von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat[®] (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quater-

nierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Mirapol.

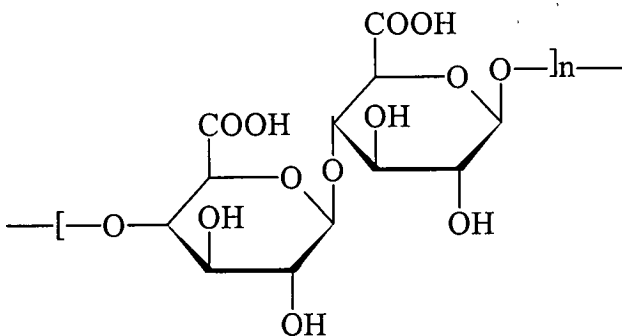
[0013] Vorzugsweise wird als Verkapselungsmaterial Chitosan eingesetzt. Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



[0014] Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen und/oder eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% besitzen. Aus Gründen der besseren Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel in Form ihrer Salze, vorzugsweise als Glycolate eingesetzt.

• Anionpolymere

[0015] Die anionische Polymere haben die Aufgabe, mit den Chitosanen Membranen zu bilden. Für diesen Zweck eignen sich vorzugsweise Salze der Alginsäure. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:



[0016] Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginate liegt im Bereich von 150.000 bis 250.000. Dabei sind als Salze der Alginsäure sowohl deren vollständige als auch deren partiellen Neutralisationsprodukte zu verstehen, insbesondere die Alkalisalze und hierunter vorzugsweise das Natriumalginate („Algin“) sowie die Ammonium- und Erdalkalisalze, besonders bevorzugt sind Mischalginat, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginat. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kommen für diesen Zweck jedoch auch anionische Chitosanderivate, wie z.B. Carboxylierungs- und vor allem Suc-

cinylierungsprodukte in Frage. Alternativ kommen auch Poly(meth)acrylate mit durchschnittlichen Molekulargewichten im Bereich von 5.000 bis 50.000 Dalton sowie die verschiedenen Carboxymethylcellulosen in Frage. Anstelle der anionischen Polymeren können für die Ausbildung der Hüllmembran auch anionische Tenside oder niedermolekulare anorganische Salze, wie beispielsweise Pyrophosphate eingesetzt werden.

Ölphase

[0017] Werden Mikrokapseln mit besonders kleinen Durchmessern gewünscht, kann die Matrix vor der Bildung der Membran optional in einer Ölphase dispergiert werden. Als Öle kommen für diesen Zweck beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearyl, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglycerid-mischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Di-alkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

Emulgatoren

[0018] Werden Matrices bzw. Mikrokapseln unter Verwendung von Ölphasen hergestellt, kann es vorteilhaft sein, Emulgatoren mitzuverwenden. Als Emulgatoren kommen anionische, amphotere, kationische oder vorzugsweise nichtionische oberflächenaktive Verbindungen aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

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

- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1, TR-2) von Goodrich;
- Polyalkylenglycole,
- Glycerincarboxylat,
- aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure, sowie
- Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat.

Herstellverfahren Mikrokapseln

[0019] Zur Herstellung der Mikrokapseln stellt man üblicherweise eine 10 bis 120, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%ige wässrige Lösung des rheoplexen Phasenbildners, vorzugsweise der Stärke her und erhitzt diese gegebenenfalls unter Rückfluss. In der Siedehitze, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, wird eine zweite wässrige Lösung zugegeben, welche das Kationpolymer, vorzugsweise das Chitosan in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-% und den Wirkstoffen in Mengen von 0,1 bis 25 und insbesondere 0,25 bis 10 Gew.-% enthält; diese Mischung wird als Matrix bezeichnet. Die Beladung der Mikrokapseln mit Wirkstoffen kann daher ebenfalls 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Kapselgewicht betragen. Falls gewünscht, können zu diesem Zeitpunkt zur Viskositätseinstellung auch wasserunlösliche Bestandteile, beispielsweise anorganische Pigmente zugegeben werden, wobei man diese in der Regel in Form von wässrigen oder wässrig/alkoholischen Dispersionen zusetzt. Zur Emulgierung bzw. Dispergierung der Wirkstoffe kann es ferner von Nutzen sein, der Matrix Emulgatoren und/oder Lösungsvermittler hinzuzugeben. Nach der Herstellung der Matrix aus Gelbildner, Kationpolymer und Wirkstoffen kann die Matrix optional in einer Ölphase unter starker Scherung sehr fein dispergiert werden, um bei der nachfolgenden Verkapselung möglichst kleine Teilchen herzustellen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Matrix auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 60 °C zu erwärmen, während man die Ölphase auf 10 bis 20 °C kühlt. Im letzten, nun wieder obligatorischen Schritt erfolgt dann die eigentliche Verkapselung, d.h. die Ausbildung der Hüllmembran durch Inkontaktbringen des Kationpolymers in der Matrix mit den anionischen Polymeren. Hierzu empfiehlt es sich, die gegebenenfalls in der Ölphase dispergierte Matrix bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 60 °C mit einer wässrigen, etwa 1 bis 50 und vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%ige wässrigen Lösung des Anionpolymers zu behandeln und dabei – falls erforderlich – gleichzeitig oder nachträglich die Ölphase zu entfernen. Die dabei resultierenden wässrigen Zubereitungen weisen in der Regel einen Mikrokapselgehalt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% auf. In manchen Fällen kann es dabei von Vorteil sein, wenn die Lösung der Polymeren weitere Inhaltsstoffe, beispielsweise Emulgatoren oder Konservierungsmittel enthält. Nach Filtration werden Mikrokapseln erhalten, welche im Mittel einen Durchmesser im Bereich von vorzugsweise etwa 0,01 bis 1 mm aufweisen. Es empfiehlt sich, die Kapseln zu sieben, um eine möglichst gleichmäßige Größenverteilung sicherzustellen. Die so erhaltenen Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Alternativ kann man die Anionpolymere auch zur Herstellung der Matrix einsetzen und die Verkapselung mit den Kationpolymeren, speziell den Chitosanen durchführen.

[0020] Alternativ kann die Verkapselung auch unter ausschließlicher Verwendung von Kationpolymeren erfolgen, wobei man sich deren Eigenschaft zu Nutze macht, bei pH-Werten oberhalb des pK_s -Wertes zu koagulieren.

[0021] In einem zweiten alternativen Verfahren wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln wird zunächst eine O/W-Emulsion zubereitet, welche neben dem rheoplexen Phasenbildner, Ölkörper, Wasser und den Wirkstoffen eine wirksame Menge Emulgator enthält. Zur Herstellung der Matrix wird diese Zubereitung unter starkem Rühren mit einer entsprechenden Menge einer wässrigen Anionpolymerlösung versetzt. Die Membranbildung erfolgt durch Zugabe einer Kationpolymerlösung. Der gesamte Vorgang findet vorzugsweise im schwach sauren Bereich bei $pH = 3$ bis 4 statt. Falls erforderlich erfolgt die pH-Einstellung durch Zugabe von Mineralsäure. Nach der Membranbildung wird der pH-Wert auf 5 bis 6 angehoben, beispielsweise durch Zugabe von Triethanolamin oder einer anderen Base. Hierbei kommt es zu einem Anstieg der Viskosität, die durch Zugabe von weiteren Verdickungsmitteln, wie z.B. Polysacchariden, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginaten und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, höhermo-

lekularen Polyethylenglycolmono- und -diestern von Fettsäuren, Polyacrylaten, Polyacrylamiden und dergleichen noch unterstützt werden kann. Abschließend werden die Mikrokapseln von der wässrigen Phase beispielsweise durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt.

[0022] In einem weiteren alternativen Verfahren erfolgt die Bildung der Mikrokapseln um die rheoplexe Phase, indem diese schichtweise mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten eingehüllt wird. In diesem Zusammenhang sei auf das Europäische Patent EP 1064088 B1 (Max-Planck Gesellschaft) verwiesen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0023] Die neuen drucklabilen Mikrokapseln dienen dazu, Fasern und alle Arten von textilen Flächengebilden, also sowohl Fertig- wie auch Halbfertigprodukte während des Herstellprozesses oder aber auch nach dessen Abschluss auszurüsten, um auf diese Weise den Tragekomfort auf der Haut zu verbessern. Die Auswahl der Materialien, aus denen die Fasern oder die Textilien bestehen, ist dabei weitestgehend unkritisch. So kommen alle gängigen natürlichen und synthetischen Materialien sowie deren Gemische in Betracht, insbesondere aber Baumwolle, Polyamide, Polyester, Viskose, Polyamid/Lycra, Baumwolle/Lycra und Baumwolle/Polyester. Ebenso unkritisch ist die Auswahl der Textilien, wobei es natürlich nahe liegt solche Produkte auszurüsten, die in unmittelbarem Kontakt mit der Haut stehen, also insbesondere Unterwäsche, Bademode, Nachtwäsche, Strümpfe und Strumpfhosen.

[0024] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausrüstung von Fasern oder textilen Flächengebilden, bei dem man die Substrate mit wässrigen Zubereitungen enthaltend die drucklabilen Mikrokapseln imprägniert. Die Imprägnierung kann beispielsweise dergestalt erfolgen, dass man die Fasern oder Textilien in einer handelsüblichen Waschmaschine mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen behandelt oder die Applikation mit Hilfe eines Tauchbades vornimmt. Üblicherweise beträgt die Anwendungskonzentration 1 bis 90 und vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% bezogen auf die Flotte bzw. das Tauchbad.

[0025] Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen drucklabilen Mikrokapseln mit darin enthaltenen rheoplexen Phasen zur Ausrüstung von Fasern und textilen Flächengebilden.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0026] In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 80 g Kartoffelstärke in 125 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g Squalan 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 0,5 Gew.-%ige Natriumalginatlösung getropft. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Beispiel 2

[0027] In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 80 g Maisstärke in 125 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g Tocopherol, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starkem Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wässrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Natriumalginat und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wässrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Beispiel 3

[0028] In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 80 g Maisstärke in 125 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g Coffein, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 10 Gew.-%ige Lösung von Calciumalginat getropft. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 9 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Beispiel 4

[0029] In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 80 g Reistärke in 125 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g Menthol, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 15 Gew.-%ige Lösung von Natriumalginat getropft. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Beispiel 5

[0030] In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 80 g Weizenstärke in 125 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g Betacarotin, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die so erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starkem Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer 15 Gew.-%igen Natriumalginatlösung und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wässrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 10 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Patentansprüche

1. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man
 (a1) aus rheoplexen Phasen, kationischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
 (a2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
 (a3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

2. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man
 (b1) aus rheoplexen Phasen, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
 (b2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
 (b3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

3. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man
 (c1) aus rheoplexen Phasen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
 (c2) die Matrix mit einer Kationpolymerlösung versetzt und
 (c3) die Mischung auf einen pH-Wert einstellt der oberhalb des pK_s -Wertes des Kationpolymers liegt.

4. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man (d1) die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen mit Ölkörpern in Gegenwart von Emulgatoren zu O/W-Emulsionen verarbeitet, (d2) die so erhaltenen Emulsionen mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt, (d3) die so erhaltene Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen in Kontakt bringt und (d4) die so erhaltenen Verkapselungsprodukte von der wässrigen Phase abtrennt.

5. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen abwechselnd mit Schichten aus unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten einhüllt (layer-by-layer-Technologie).

6. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man (a1) aus rheoplexen Phasen, Kationpolymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet, (a2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert, (a3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

7. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man (b1) aus rheoplexen Phasen, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet, (b2) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert, (b3) die dispergierte Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

8. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man (c1) aus rheoplexen Phasen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet, (c2) die Matrix mit einer Kationpolymerlösung versetzt und (c3) die Mischung auf einen pH-Wert einstellt der oberhalb des pK_s -Wertes des Kationpolymers liegt.

9. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man (d1) die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen mit Ölkörpern in Gegenwart von Emulgatoren zu O/W-Emulsionen verarbeitet, (d2) die so erhaltenen Emulsionen mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt, (d3) die so erhaltene Matrix mit wässrigen Kationpolymerlösungen in Kontakt bringt und (d4) die so erhaltenen Verkapselungsprodukte von der wässrigen Phase abtrennt.

10. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,0001 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man die die Wirkstoffe enthaltenden rheoplexen Phasen abwechselnd mit Schichten aus unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten einhüllt (layer-by-layer-Technologie).

11. Mikrokapseln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als rheoplexe Phasenbildner Stärke enthalten.

12. Mikrokapseln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie Wirkstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Carotinen, Koffein, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukten, β -Glucanen, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramiden, Pseudoceramiden Chitosan, Dihydroxyaceton, Menthol, Squalan, essentiellen Ölen, pflanzlichen Proteinen und deren Hydrolyseprodukten und Pflanzenextrakten sowie deren Gemischen.

13. Verfahren zur Ausrüstung von Fasern oder textilen Flächengebilden, bei dem man die Substrate mit wässrigen Zubereitungen enthaltend Mikrokapseln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 imprägniert.

14. Verwendung von Mikrokapseln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Ausrüstung von Fa-

sern oder textilen Flächengebilden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen