



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 059 350 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.12.2000 Patentblatt 2000/50

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 1/29,
C11D 1/83

(21) Anmeldenummer: **99111217.8**

(22) Anmeldetag: **08.06.1999**

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

(72) Erfinder: **Maier, Hans Jürgen**
8636 Oberholz ob Wald (CH)

(74) Vertreter: **Wenger, René et al**
Hepp, Wenger & Ryffel AG
Friedtalweg 5
9500 Wil (CH)

(71) Anmelder: **Greither, Peter**
9533 Kirchberg (CH)

(54) **Detergenzien enthaltende Kapsel**

(57) Die vorliegende Erfindung offenbart Detergenzien enthaltende Kapseln zum Freisetzen von Detergenzien während eines Reinigungsprozesses, umfassend mindestens ein Mono-, Di- bzw. Trialkylammonium-Salze der Alkylethersulfate.

Das Tensid kann dabei sowohl in der Kapselhülle

als auch im Kapselfüllgut oder in beiden vorhanden sein. Die erfindungsgemässe Kapsel hat einen hohen Anteil waschaktiver Substanzen. Das Kapselhüllmaterial ist bevorzugt ein makromolekularer nativer und/oder chemisch und/oder physikalisch modifizierter Naturstoff, bevorzugt Gelatine.

EP 1 059 350 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Detergenzien enthaltende Kapseln und auf ein Verfahren zur Herstellung dieser Kapseln.

[0002] Verkapselte Detergenzien- bzw. Detergenzienzusammensetzungen sind für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche beschrieben worden. Die Vorteile der Verkapselung liegen in einer exakten Dosierung selbst hochkonzentrierter Detergenzien. Gleichzeitig bietet die Kapsel Schutz vor toxischen oder allergenen Reaktionen, die bekanntermaßen besonders bei Kontakt mit hochkonzentrierten chemischen Substanzen auftreten können. Darüberhinaus gewährleistet eine solche Lieferform einfachste Handhabung und Anwendung für den Verbraucher.

[0003] EP 339 702 bezieht sich auf verkapselte, nichtwässrige, flüssige Detergenzienzusammensetzungen, bei der eine strukturbildende Verbindung, ein sog. "structurant", das Absetzen von in den organischen Lösungsmitteln dispergierten Feststoffteilchen verhindert. Das "structurant" ist gemäss Verweis auf EP 466 199 eine Säure. Der für Waschprozesse optimale pH von 7 bis 9 kann somit nicht befriedigend eingestellt werden. Die Detergenzienzusammensetzung enthält weiterhin proteolytische Enzyme. Die Anwesenheit von Feststoffen macht weiterhin entsprechende Mengen an Lösungs- bzw. Dispergiermitteln notwendig, wodurch der Gehalt waschaktiver Substanzen in der Detergenzienzusammensetzung sehr gering ausfallen kann.

[0004] DE 43 01 358 richtet sich auf eine Gelatinekapsel, welche ein pastöses Körper- und/oder Textilwaschmittel einschliesst. Das Waschmittel enthält 45% bis 60% eines Alkyl-diglykoethersulfat-natriumsalz auf Basis nativer Fettalkohole, 10% bis 20% Dinatriumfettalkoholpolyglykoethersulfosuccinat, 3% bis 5% Dinatriumalkylsulfosuccinat, wobei sich der Alkylrest von einer pflanzlichen Fettsäure ableitet, 3% bis 5% nicht ionogenes Fettsäurealkylamid, insbesondere Kokosfettsäureisopropanolamid, 2% bis 4% Lanolin-Sulfosuccinat, 0,1% Zitronensäure und 0,1% Konservierungsmittel. Der Kapselinhaltsstoff darf nicht mehr als 5% Wasser enthalten. Die Waschleistung des Waschmittels ist unzureichend. Die Gelatinekapsel zeigt nicht die Lagerstabilität, die für die durchschnittliche Lagerdauer im Einzelhandel erforderlich ist.

[0005] US 3,528,925 offenbart flüssige Detergenzien enthaltende Kapseln, deren Inhalt zu wenigstens 85% aktiv ist. Diese Zusammensetzung besteht im wesentlichen aus 33% bis 65% Alkylarylsulfonsäure mit einer C₄-C₁₆ Alkylgruppe und einer Arylgruppe, welche aus Benzyl-, Naphtyl- oder Phenylausgewählt wird, 8 bis 36,5% nicht-ionische, oberflächenaktive Substanzen und 20% bis 59% Alkanolamin oder Alkylamin, wobei die Alkyl oder Alkanolgruppe 2 bis 6 C-Atome enthält. Die Zusammensetzung darf nicht mehr als 1% Wasser enthalten. Alkylphenylsulfonsäuren und Alkyl-naphthylsulfonsäuren sind aufgrund des Arylanteils nur schwer biologisch abbaubar und deshalb als Tensidkomponenten in Detergenzienzusammensetzungen unerwünscht.

[0006] Gemäss US'925 darf die Alkylarylsulfonsäure nicht in ihr korrespondierendes Salz überführt werden, womit der pH-Wert des Kapselinhalts primär nach diesen Erfordernissen eingestellt wird und nicht entsprechend den pH-Werten, welche für eine optimale Waschleistung notwendig sind.

[0007] Ein weiterer Nachteil besteht in der Schwerlöslichkeit der Calciumsalze der Alkylarylsulfonsäuren. Tenside aus dieser Klasse führen aus diesem Grund entweder ab einer gewissen Wasserhärte durch Verkrusten im Gewebe zu steifen Textilien oder es sind Zusatzstoffe zur Wasserenthärtung notwendig, die wiederum den Gehalt waschaktiver Substanzen in der Detergenzienzusammensetzung heruntersetzen.

[0008] EP 0 261 754 und US 4,597,885 beziehen sich auf einen in einer Gelatinkapsel eingeschlossenen Schaumbadezusatz. Der Badezusatz enthält über 30% eines Schaumbildners aus der Gruppe der Aminosalze langkettiger Alkylethersulfate, sowie weitere Schaumverstärker. Der Kapselinhalt muss im wesentlichen wasserfrei sein. Detergenzienzusammensetzungen dieser Art sind für den Einsatz in Wasch- bzw. Spülmaschinen aufgrund ihrer starken Schaumbildung und der unzureichenden Waschleistung völlig ungeeignet.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

[0010] Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Detergenzien enthaltende Kapseln bereitzustellen, die neben einer hohen Konzentration waschaktiver Substanzen, eine hervorragende Waschleistung, gute biologische Abbaubarkeit und hohe Stabilität und Lagerdauer aufweisen. Die Kapseln sollen sich durch alle bekannten Verkapselungstechnologien herstellen lassen und sich insbesondere für die Verkapselung im Rotary-Die-Verfahren eignen.

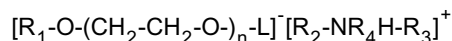
[0011] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Detergentien enthaltende Kapsel bereitzustellen, deren Inhaltsstoff eine möglichst hohe Schwelle hinsichtlich allergenen und reizenden Reaktionen beim Menschen aufweist.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Detergenzienzusammensetzung bereitzustellen, die sich für das Verkapseln und für langzeitstabile Kapseln eignet, auch wenn der Wassergehalt grösser als 5 Gew.% bezogen auf das Gewicht des Kapselinhalts ist.

[0013] Diese Aufgaben werden gelöst durch die Kennzeichen der unabhängigen Ansprüche 1.

[0014] Insbesondere werden Sie gelöst durch eine Detergentien enthaltende Kapsel zum Freisetzen von Detergentien während eines Reinigungsprozesses, welche mindestens ein Tensid der Formel

EP 1 059 350 A1



mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol bevorzugt mindestens 300 g/mol enthält, wobei

R_1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen steht,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 ist

L für $-\text{SO}_3$ steht

R_2 eine lineare oder verzweigte gesättigte Alkohol-Gruppe ist mit Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxylgruppe,

R_3 und R_4 gleich oder ungleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und/oder verzweigten Alkohol-Gruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxygruppe und linearen und/oder verzweigten Alkylgruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10.

[0015] Das Tensid kann dabei sowohl in der Kapselhülle als auch im Kapselfüllgut bzw. in beiden gleichzeitig vorhanden sein. Die Anwesenheit im Kapselhüllmaterial kann sich dabei vorteilhaft hinsichtlich der Reduzierung von Elastizitätsverlusten der Kapselhülle auswirken.

[0016] Detergenzien und insbesondere die darin enthaltenen Tenside müssen, um für eine Verkapselung in wasserlöslichen bzw. -dispergierbaren Kapselmaterialien in Frage zu kommen, ganz spezifische Anforderungen hinsichtlich des Molekulargewichts, der Molekülform, dem pH-Wert, dem Wassergehalt, der Viskosität und der chemischen Reaktivität genügen. Dies hat sich bei Untersuchungen der Anmelderin herausgestellt.

[0017] Diese Anforderungen müssen aus Gründen

- der Kompatibilität des Kapselmaterials mit der Kapselhülle,
- der Kompatibilität mit anderen Komponenten im Detergenz,
- der Lagerstabilität der Kapsel,
- der biologischen Abbaubarkeit,
- dem Auflöse- und Freisetzungsverhalten in Wasser
- der Waschaktivität
- der Verkapselungstechnologien und
- der Anwendbarkeit für den Verbraucher (geringes Gewicht, platzsparend).

erfüllt sein.

[0018] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfatalkanolammoniumsalze der obigen Formel die aufgeführten Kriterien nahezu ideal erfüllen.

[0019] Die Alkanolammoniumsalze sind darüberhinaus löslich oder dispergierbar in hydrophilen Lösungsmitteln, wie Wasser und Polyolen, wie z.B. Polyethylenglycol. Letzteres wird bevorzugt als Trägermaterial den Kapselinhaltsstoffen zugesetzt. Die gute Löslichkeit des Tensids in Wasser gewährleistet seine problemlose Verteilung in der Waschflotte, sobald die Kapselhülle ihren Inhaltsstoff im Wasser freigesetzt hat.

[0020] Unter den Begriffen Detergenz, Detergenzien bzw. Detergenzienzusammensetzung sollen Substanzen verstanden werden, die entweder alleine oder in Mischung mit anderen Verbindungen den Arbeitsbedarf bei einem Reinigungsprozess verringern.

[0021] Detergenzienzusammensetzungen werden in den unterschiedlichsten industriellen und privaten Bereichen verwendet. Einen grossen Einsatz finden Detergenzien im Bereich der Waschmittelindustrie als Wasch-, Vor- oder Nachbehandlungsmittel.

[0022] Der Begriff Waschmittel ist die Bezeichnung für die beim Waschen von Textilerzeugnissen benötigten, in Form von Stücken, Pulvern, Pasten oder Flüssigkeiten handelsüblichen Hilfsmittel, die im Allgemeinen in mechanisch kräftig bewegten wässrigen Lösungen eingesetzt werden. Jede Detergenzienzusammensetzung und insbesondere jedes Waschmittel enthält einen bestimmten Gehalt an Tensiden, die je nach Verwendungszweck mit einer Anzahl anderer Substanzen kombiniert werden können. Für Waschmittel lassen sich die anderen Substanzen in folgende Gruppen gliedern, Builder, Bleichkomponenten, optische Aufheller, Enzyme, Stabilisatoren, Aktivatoren, Stellmittel, Parfüms, Farbstoffe und Hilfsstoffe, zu letzteren zählen z.B. Vergrauungs-, Korrosions- und Schauminhibitoren. Zur Definition dieser Begriffe sowie auf den Begriff der Waschaktivität sei auf Römpp, Chemielexikon, Eds. J. Falbe, M. Regitz, Georg Tieme Verlag, Stuttgart, 9. Auflage verwiesen. Der Tensidanteil an der Gesamtzusammensetzung ist abhängig vom Einsatzzweck.

[0023] Tenside sind Substanzen, die die Grenzflächenspannung herabsetzen. Sie verfügen über einen charakteristischen Aufbau und weisen mindestens eine hydrophile und mindestens eine hydrophobe funktionelle Gruppe auf.

Nach ihrem Aufbau unterscheidet man Anionentenside, Kationentenside, Nicht-ionische Tenside (Niotenside) und Amphotenside. Anionische Tenside weisen als hydrophile, funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf, während Kationentenside in den allermeisten Fällen durch das Vorhandensein einer quartäreren Ammonium-Gruppe gekennzeichnet sind. Ampholytische Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen, die abhängig vom pH-Wert, sich entweder wie Anionen- oder wie Kationentenside verhalten. Niotenside sind durch das Vorhandensein von Polyetherketten gekennzeichnet. An dieser Stelle sei auf die zahlreichen Publikationen über Tenside, ihrem chemischen Aufbau und Funktionsweise verwiesen (Römpp Chemilexikon Eds. J. Falbe, M. Reitz, Georg Tieme Verlag, Stuttgart, 9. Auflage; Die Tenside, K. Kosswig, H. Stache, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1993; G. Gawalek, Akademie Verlag Berlin, 1975).

[0024] Bevorzugt kommen die Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfat-alkanolammoniumsalze der obigen Formel zur Anwendung, bei denen der Rest R_1 linear und ungesättigt ist mit einer Anzahl Kohlenstoffatome in einem Bereich von 10 bis 18, bevorzugt in einem Bereich von 12 bis 14.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Rest R_1 linear und gesättigt, womit eine problemlose biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R_1 linear und gesättigt mit mindestens einer Hydroxylgruppe.

[0027] Besonders vorteilhaft in Hinblick auf die Emulgierbarkeit werden insbesondere solche Tenside der obigen Formel eingesetzt, welche eine Polyethylenglycolkette $-(CH_2-CH_2-O-)_n$ mit $n=2$ bis $n=5$ und noch vorteilhafter in einem Bereich von $n=2$ bis $n=3$ aufweisen.

[0028] Der Rest R_2 hat bevorzugt eine Anzahl Kohlenstoffatome in einem Bereich von 2 bis 5 und noch bevorzugter 3 oder 4. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik beschriebenen Aminsalzen sorgen die Alkanolaminsalze zum einen durch ihr höheres Molekulargewicht, zum anderen durch die kleinere Beweglichkeit des Kations für keine bzw. stark verringerte Diffusion des Tensids in das Kapselhüllmaterial und sorgen damit zusätzlich für die Langzeitstabilität der Detergenzien enthaltenden Kapsel.

[0029] Die Reste R_3 und R_4 können gleich oder ungleich sein und ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkoholgruppen mit einer Anzahl Kohlenstoffatome in einem Bereich von 2 bis 5, bevorzugt von 3 bis 4. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten R_2 , R_3 und R_4 nur eine Hydroxylgruppe. Sind einer oder beide der Reste ungleich Wasserstoff, so verringert dies zusätzlich die Diffusion des Tensids in die Kapselhülle.

[0030] Mit dem Begriff "langzeitstabil" sind solche Kapseln der vorliegenden Erfindung gemeint, die über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten, bevorzugt mindestens 24 Monaten weitestgehend ihre Funktion und auch im wesentlichen ihre Form behalten. Mit "im wesentlichen" soll eine Veränderung der Form und Grösse der Kapsel weitestgehend ausgeschlossen werden. Insbesondere behalten die Schweissnähte aus dem Verkapselungsprozess ihre Dichtigkeit. Desweiteren darf die Elastizität der Gelatinehülle durch die Inhaltsstoffe über die Lagerdauer nicht wesentlich verändert werden. Für die bestimmungsgemässe Anwendung muss auch die Auflösung der Gelatine in der Waschlösung über die gesamte Lagerzeit gewährleistet bleiben.

[0031] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel werden diejenigen Ammoniumsalze der obigen Formel eingesetzt, bei welchen das Kation $[R_2-NR_4H-R_3]^+$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Monoisopropanolammonium-, N,N-Diisopropanolammonium- und N,N,N-Triisopropanolammoniumverbindung ist. Die Verzweigung des Alkohols reduziert die Beweglichkeit des gesamten Tensids ebenfalls.

[0032] Besteht das zu diesen erfindungsgemäss bevorzugt eingesetzten Kationen gehörende Anion zusätzlich aus einer Polyethylenglycolkette mit $n=2$ und einem Rest R_1 , der ungesättigt und linear ist mit einer Anzahl Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 12 bis 14, so treffen fast alle der aufgelisteten Anforderungen für die Herstellung und Langzeitstabilität von Detergenzien enthaltenden Kapseln in nahezu idealer Weise zusammen.

[0033] Fettalkohol-(C_{12} - C_{14})polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-mono-, di- oder triisopropanolammoniumsalze eignen sich durch ihre rheologischen Eigenschaften bestens zur Verkapselung. Die Fliesskurve entspricht der einer Newton'schen Flüssigkeit, d.h. die Viskosität ist unabhängig vom Schergefälle. Dies ist vorteilhaft für jeden Verkapselungsprozess, insbesondere jedoch für den Rotary-Die-Prozess. Durch die hohe Molmasse, die beim Monoisopropanolammoniumsalz bei 438 g/mol und beim Trisopropanolammoniumsalz bei 558g/mol liegt, verhalten sich diese Tenside inert zum Kapselmaterial. Eine Diffusion des Tensids in das Kapselmaterial findet nicht bzw. nicht in dem Ausmass statt, welche die Lagerstabilität der Kapsel herabsetzt. Die Dichte beträgt bei beiden bei 20°C ungefähr 1,0 g/ml, die Tenside eignen sich deshalb ohne zusätzliche Aufbereitungsschritte für die Verarbeitung mittels Pumpen, wie sie z. B. beim Rotary-Die-Prozess für das Einspritzen des Kapselfüllguts eingesetzt werden. Der pH-Wert zwischen 6 und 8 sorgt zum einen zusätzlich für ein inertes Verhalten gegenüber den meisten Kapselhüllmaterialien, zum anderen ist das Tensid bei Hautkontakt wenig aggressiv. Die biologische Abbaubarkeit genügt mit einer biologischen Abbaubarkeit von mindestens 90% den Anforderungen der Deutschen Richtlinienverordnung zum Wasch- und Reinigungsmittelgesetz. Weiterhin zeigen sie sich weitestgehend unempfindlich gegen Wasserhärte, d.h. neigen auch bei hohen Ca^{2+} und Mg^{2+} - Konzentrationen nicht zum Ausflocken.

[0034] Die Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfat-alkanolammoniumsalze für die vorliegende Erfindung und ins-

besondere die drei Isopropanolammoniumsalze sind mit weniger als 1 Gew.% Wasser bezogen auf das Gesamtgewicht des Tensids herstell- und verarbeitbar. Der Gehalt an waschaktiven Substanzen beträgt in der Regel mehr als 70 Gew.% des Tensidgewichts. Einen besonders hohen Gehalt an waschaktiven Substanzen und damit besonders gut geeignet zur Herstellung hochkonzentrierter Detergenzien enthaltender Kapseln weisen das Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2EO)ethersulfat-monoisopropanolammoniumsalz mit 82 bis 88 Gew.% und das entsprechende triisopropanolammoniumsalz mit 78 bis 90 Gew.% bezogen auf Tensidgewicht auf. Somit lassen sich insbesondere mit letzteren Tensiden Kapseln herstellen, von denen mindestens 70 Gew.%, bevorzugt mindestens 80 Gew.% und noch bevorzugter mindestens 90 Gew.% der Kapsel bezogen auf das Gesamtgewicht der Kapsel waschaktiv sind.

[0035] Mit Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-mono- und triisopropanolammoniumsalze können bei Bedarf im wesentlichen wasserfreie Detergenzien enthaltende Kapseln hergestellt werden. Es sind jedoch auch Detergentienfüllungen mit einem Wassergehalt bis 10 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Kapselfüllung, bevorzugt bis 8 Gew.% und noch bevorzugter bis 6 Gew.% Wasser verkapselbar, ohne dass es zu Stabilitätsverlusten der Kapselhülle kommt. Die spezielle Molekülstruktur dieser Tenside sorgt durch ein micellares System für ein stabiles "Netzwerk", ohne dass es zur Phasentrennung von Tensid und Wasser innerhalb der Kapsel kommt. Ein höherer Wassergehalt ist besonders in Kurzwasch- und Niedertemperaturwaschprogrammen in vielen Fällen hilfreich, da es das Löse- und Dispergierverhalten der Tenside nach Freisetzung aus der Kapsel in der Waschflotte erleichtert.

[0036] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Detergenzien enthaltende Kapsel, welche neben den Fettalkohol-polyethylenglycol-ethersulfat-alkanolammoniumsalzen der obigen Formel zusätzlich mindestens ein Tensid aus der Klasse der Nicht-ionischen Tenside enthält. Besonders Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-mono oder triisopropanolammoniumsalze eignen sich für eine Mischung mit Nicht-ionischen Tensiden. Obwohl sie in jedem Gewichtsverhältnis miteinander mischbar sind, sollte die Mischung bevorzugt in einem Verhältnis Nicht-ionisches Tensid zu Mono- bzw. Triisopropanolammoniumsalz von 10:1 bis 1:10 und bevorzugt von 5:1 bis 1:5 und noch bevorzugter von 1:2 bis 2:1 enthalten. Die Mischungen erbringen exzellente Waschleistungen und ein hervorragendes Emulgiervermögen. Bevorzugte Vertreter der Nicht-ionischen Tenside sind gesättigte und/oder ungesättigte ethoxylierte (5 bis 20 EO) Fettalkohole (C₁₂-C₁₈). Nicht-ionische Tenside können aufgrund der grossen Variabilität ihrer Grundkörper und ihres Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgrad an besondere Praxisbedingungen angepasst werden. Auch die Nicht-ionischen Tenside sollten Molmassen grösser gleich 200 g/mol aufweisen, um die Stabilität der Hülle nicht zu gefährden. Diese Nicht-Gefährdung der Kapselhülle ist eine Bedingung für alle Komponenten der verkapselten Detergenzienzusammensetzung. Sie sollten hinsichtlich ihrer Menge, ihrer Beweglichkeit und ihres Molekulargewichts so ausgewählt werden, dass sie die Dichtigkeit und die Langzeitstabilität der erfindungsgemässen Kapsel nicht herabsetzen.

[0037] Als Kapselhüllmaterial sind grundsätzlich alle wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren nativen und/oder physikalisch und/oder chemisch modifizierten Naturstoffe und ihre Mischungen einsetzbar, sofern aus ihnen eine Kapsel hergestellt werden kann. Bevorzugt sind die Naturstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Gelatine, Stärken, Galaktomannane, Cellulose, Alginate, Carrageenan und Mischungen derselben.

[0038] Unter dem Begriff chemisch modifizierte Naturstoffe fallen alle veränderten Naturstoffe, die mit Hilfe von chemischen Reaktionspartnern oder Enzymen hervorgerufen worden sind, unabhängig davon, ob die Chemikalie bzw. Teile der Chemikalie nach erfolgter Modifizierung im Naturstoff verbleiben, wie z.B. im Fall der Carboxymethylierung von Stärke oder Cellulose. Durch Säuren, Laugen oder Enzyme hervorgerufene Depolymerisierungen der Naturstoffe soll ebenfalls unter dem Begriff chemische Modifizierung fallen. Als physikalische Modifizierung sollen z.B. Depolymerisationen der Naturstoffe verstanden werden, die durch Einwirkung von Hitze und/oder mechanischer Kräfte wie z.B. Scherkräfte zustande kommen.

[0039] Auch Mischungen mit synthetischen Polymeren, wie den Derivaten der Acrylsäure, Alkylenvinylreste, Vinylalkohole und Vinylidenchlorid können eingesetzt werden.

[0040] Je nach Verkapselungstechnologie kann das Kapselhüllmaterial unterschiedliche Mengen verschiedener Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Weichmacher, anorganische Füllstoffe, Pigmente, Vernetzungsmittel, etc.

[0041] Wenn die Kapsel ein Waschmittel enthält, besteht die Hülle besonders vorteilhaft aus Gelatine. In dieser Form erfüllt die Gelatine eine Doppelfunktion, zum einen wirkt sie als umweltfreundliche "Einmalverpackung" und zum anderen als Vergauungsinhibitor in der Waschflotte. Vergauungsinhibitoren sind Substanzen, die dem Wiederaufziehen bereits abgelöster und in der Waschflotte emulgierter Schmutzpartikel auf die Faser verhindern.

[0042] Teil der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Detergenzien enthaltenden Kapseln, welche mindestens ein Tensid der Formel $[R_1-O-(CH_2-CH_2-O)_n-L]^- [R_2-NR_4H-R_3]^+$ umfassen mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol, bevorzugt mindestens 300 g/mol, wobei

R₁ für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen steht,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 ist

L für -SO₃ steht

R₂ eine lineare oder verzweigte Alkohol-Gruppe ist mit Kohlenstoffen im Bereich von 1 bis 10 und mindestens

einer Hydroxylgruppe,

R₃ und R₄ gleich oder ungleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und/oder verzweigten Alkoholen-Gruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxygruppe und linearen und/oder verzweigten Alkylgruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10.

[0043] Gegebenenfalls wird das Tensid mit weiteren Tensiden und Zusatzstoffen je nach Verwendungszweck gemischt und mittels des Rotary-Die-Prozesses verkapselt.

[0044] Der Rotary-Die-Prozess funktioniert besonders vorteilhaft, wenn die Kapselhülle Gelatine und/oder native, physikalisch oder chemisch modifizierte Stärke alleine oder in Mischungen mit Gelatine enthält. Der Rotary-Die-Prozess wurde von Scherer in den 30er Jahren dieses Jahrhunderts patentiert und in zahlreichen Publikationen beschrieben. Die Kapsel, Grundlagen, Technologie und Biopharmazie einer modernen Arzneiform, Eds., W. Fahrig, K. Hofer, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1983. Die Kapselwand wird aus zwei vorab aus einem Gelatineband herausgestanzten Gelatinehälften unter Hitzeeinwirkung verschweisst. Zwei endlos Gelatinebänder werden durch zwei benachbarte im gegenläufigen Sinn rotierende Rollen oder Walzen mit Aussparungen geführt. Während das Gelatineband in die Aussparungen gepresst und somit die Kapselhälften geformt werden, wird die pump- und spritzbare Kapselfüllung in die im unteren Teil bereits verschweisste Kapsel mittels eines Ventils exakt dosiert. Die Form und Grösse der Kapsel ist somit abhängig von den Aussparungen in den Walzen. Konsequenterweise soll unter dem Begriff Kapsel nicht nur die typischen Kapselformen verstanden werden, sondern auch jede andere Detergenzien enthaltende Form, wie z.B. Figuren, Kugeln, etc.

[0045] Besonders vorteilhaft kann der Rotary-Die-Prozess zur Herstellung Detergenzien enthaltender Kapsel dann eingesetzt werden, wenn das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-monoisopropanolammoniumsalz, Fettalkohol(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-diisopropanolammoniumsalz und Fettalkohol-(C₁₂-C₁₄)polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-triisopropanolammoniumsalz. Die bereits erwähnten Stoffeigenschaften, wie das Fließverhalten, die Dichte von nahezu 1 bei 20°C, das hohe Molgewicht, der neutrale pH-Wert machen sie für den Rotary-Die-Prozess besonders geeignet. Die Stabilität der Kapselhülle und insbesondere einer Gelatinehülle sowie die Schweissbarkeit derselben wird durch die Kapselfüllung, welche diese Tenside umfasst z.B. durch Nachtropfen oder Fadenziehen nicht beeinträchtigen.

[0046] Detergenzien enthaltende Kapseln können darüber hinaus auch mit jedem anderen geeigneten Prozess, wie z.B. Spritzgiessen, Tauchverfahren, Mikroverkapselung, etc. hergestellt werden. Werden die Detergenzien der obigen Formel durch Zusatzstoffe in hochpastöse oder feste Zustandsform überführt, so eignen sich auch Steckkapseln bevorzugt zum Verkapseln dieser Detergenzienzusammensetzung. Unter Verwendung von Zusatzaggregaten zu Maschinen, die auf das Füllen von Steckkapseln ausgerichtet sind, können diese auch mit flüssigen erfindungsgemässen Detergenzienzusammensetzungen befüllt sein.

[0047] Die vorliegende Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele illustriert:

Beispiel 1: Gehalt an waschaktiven Substanzen 90%

[0048]

TIPA / Laurylalkohol-polyethylen glycol-(3EO)-ethersulfat-triisopropanolamin	90%
PEG400	6%
Enzyme	2%
Parfüm	2%

Beispiel 2: Gehalt an waschaktiven Substanzen 85%

[0049]

MIPA / Laurylalkohol-polyethylenglycol-(2EO)-ethersulfat-monoisopropanolamin	85%
Wasser	8%
PEG400	3%
Enzyme	2%
Parfüm	2%

Beispiel 3: Gehalt an waschaktiven Substanzen 75%

[0050]

5

10

Laurylalkoholpolyethylenglycol-(2 EO)-ethersulfat-triisopropanolammoniumsalz	40%
Fettalkoholethoxylat (7 EO) Marlipal 24/70, Condea Chemie GmbH	20%
Fettalkoholethoxylat (4 EO) Marlipal 24/40, Condea Chemie GmbH	15%
Silikonentschäumer	2%
Parfüm	1%
Enzyme	2%
PEG 200	10%

Beispiel 4: Gehalt an waschaktiven Substanzen 88%

15

[0051]

20

25

Laurylalkohol-polyethylenglycol-(2 EO)ethersulfat-monoisopropanolamin	50%
Fettalkoholethoxylat (4 EO): Marlipal 24/40	15%
Ethanolamin	15%
Kokospalmkernsäure	8%
Parfüm	2%
PEG 200	10%

Beispiel 5: Gehalt an waschaktiven Substanzen 90%

[0052]

30

TIPA / Laurylalkohol-polyethylenglycol-(3EO)- ethersulfat-triisopropanolamin	90%
PEG400	8%
Parfüm	2%

35

[0053] Die Detergenzienzusammensetzung der Beispiele 1 und 4 wurden in einer Menge von 20 g mittels des Rotary-Die-Verfahrens in runde Weichgelatine kapseln mit einem Durchmesser von 35 mm eingeschlossen.

[0054] Die Detergenzienzusammensetzungen der Beispiele 2 und 3 wurden in Mengen von 30 g mittels Rotary-Die-Verfahren in runden Weichgelatine kapseln mit einem Durchmesser von 42 mm eingeschlossen.

40

[0055] Die Zusammensetzung von Beispiel 5 wurde in einer spritzgegossenen Stärke kapsel eingeschlossen. Die Resultate bezüglich Waschaktivität der Inhaltsstoffe und Lagerstabilität der Kapsel entsprachen den Resultaten der Gelatine kapsel

[0056] Die Lagerstabilität der Kapseln bei vollständigem Erhalt der Waschkraft des Inhaltstoffes wurde über einen Zeitraum von sechs Monate getestet und zeigte keinerlei Verschlechterung in dieser Zeitraum.

45

[0057] Die Waschleistung wurde überprüft anhand von EMPA (Eidgenösische Materialprüfanstalt, Dübendorf und St. Gallen, Schweiz) Testmaterialien. Hierfür wurden standardisiert künstlich angeschmutzte Testgewebe (Bezug: EMPA) mit den verkapselten Detergenzienzusammensetzungen gemäss der Beispiele genen EMPA-Referenzwaschmittel sowie gegen im Handel befindlichen Waschmitteln unter gleichgehaltenen, automatisierten Waschverhältnissen (60°C, Vollwaschgang) geprüft. Die eingesetzten Mengen ergaben sich gemäss Dosierempfehlung der Hersteller für 4 kg Wäsche (Baumwollgewebe) bzw. eien erfindungsgemässe Detergenzien enthaltene Kapsel. Es zeigte sich, das sich die verkapselten Konzentrate der Beispiele 1 bis 5 bei verschiedenen Verschmutzungen sehr ausgewogen verhalten und in allen Fällen mindestens gleich gute Waschresultate wie die Referenzwaschmittel ergeben.

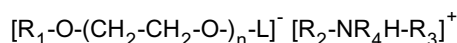
50

Patentansprüche

55

1. Detergenzien enthaltende Kapsel zum Freisetzen von Detergenzien während eines Reinigungsprozesses umfassend mindestens ein Tensid der Formel

EP 1 059 350 A1



mit einem Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol bevorzugt mindestens 300 g/mol wobei

R_1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen steht,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 ist

L für $-SO_3$ steht

R_2 eine lineare oder verzweigte Alkohol-Gruppe ist mit Kohlenstoffen im Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxylgruppe,

R_3 und R_4 gleich oder ungleich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und/oder verzweigten Alkohol-Gruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10 und mindestens einer Hydroxygruppe, und linearen und/oder verzweigten Alkylgruppen mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 1 bis 10.

2. Kapsel, umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 linear und ungesättigt ist mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 10 bis 18, bevorzugt in einem Bereich von 12 und 14.
3. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 linear und gesättigt ist mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von 10 bis 18, bevorzugt in einem Bereich von 12 bis 14.
4. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 linear und gesättigt ist mit mindestens einer Hydroxylgruppe.
5. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass n in einem Bereich liegt von 2 bis 5, bevorzugt von 2 bis 3.
6. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 Kohlenstoffatome in einem Bereich von zwei bis fünf, bevorzugt von drei bis vier, aufweist.
7. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 und/oder R_4 Kohlenstoffatome in einem Bereich von zwei bis fünf, bevorzugt von drei bis vier aufweist.
8. Detergenzien enthaltende Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass R_2 , R_3 und R_4 je eine Hydroxylgruppe aufweisen
9. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass $[R_2-NR_4H-R_3]^+$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Monoisopropanollammonium-, N,N Diisopropanollammonium- oder N,N,N Triisopropanollammoniumverbindung ist.
10. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass n gleich 2 und R_1 ungesättigt und linear ist mit Kohlenstoffatomen in einem Bereich von zwölf bis vierzehn.
11. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid eine Molmasse von mindestens 400 g/mol, bevorzugt von 500 g/mol aufweist.
12. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 70%, bevorzugt mindestens 80% und noch bevorzugter mindestens 90 % der Kapsel waschaktiv ist bezogen auf das gesamte Gewicht des Füllguts.
13. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselfüllung einen Wassergehalt bis 10 Gew.% bezogen auf das Gewicht des Kapselinhalts, bevorzugt bis 8Gew.% und noch bevorzugter bis 6 Gew.% enthält.
14. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich nichtionische Tenside vorhanden sind und das Gewichtsverhältnis Nicht-ionisches Tensid zu besagtem Tensid 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5: 1 bis 1:5 und noch bevorzugter 1:2 bis 2:1 beträgt..

EP 1 059 350 A1

15. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhülle wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare native und/oder physikalisch und/oder chemisch modifizierte Naturstoffe und ihre Mischungen enthält.

5 16. Kapsel umfassend mindestens ein Tensid gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Naturstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Gelatine, Stärken und Alginaten, Carrageenan und Mischungen aus denselben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 1217

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	US 4 597 885 A (BERRY IRA R ET AL) 1. Juli 1986 (1986-07-01) * Ansprüche 1,3,6,8-10 * * Beispiel *	1,3,5-7, 11-13, 15,16	C11D17/00 C11D1/29 C11D1/83
A	* Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 45 * ---	2,4, 8-10,14	
X	US 5 573 756 A (LAMBRECHTS JOHN) 12. November 1996 (1996-11-12) * Ansprüche 1,9,12 * * Beispiele *	1,6-8, 15,16	
A	* Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 22 * * Spalte 5, Zeile 37 - Spalte 6, Zeile 40 *	2-5,9-14	
Y	EP 0 879 874 A (HENKEL KGAA) 25. November 1998 (1998-11-25) * Ansprüche * * Seite 3, Zeile 54 - Seite 4, Zeile 3 * * Seite 5, Zeile 37 - Seite 6, Zeile 47 *	1-16	
Y	EP 0 656 416 A (HÜLS AG) 7. Juni 1995 (1995-06-07) * Ansprüche * * Seite 5, Zeile 50 - Seite 6, Zeile 10 *	1-16	C11D A61K
D, A	EP 0 261 754 A (SCHERER LTD R P) 30. März 1988 (1988-03-30) * das ganze Dokument *	1-13,15, 16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29. Oktober 1999	Prüfer Neys, P
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 (P04C03)

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

EP 99 11 1217

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 29-10-1999.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4597885 A	01-07-1986	KEINE	
US 5573756 A	12-11-1996	KEINE	
EP 0879874 A	25-11-1998	DE 19721708 A	26-11-1998
EP 0656416 A	07-06-1995	DE 4341050 A JP 7224295 A	08-06-1995 22-08-1995
EP 0261754 A	30-03-1988	GB 2192404 A AT 67086 T DE 3772915 A	13-01-1988 15-09-1991 17-10-1991

EPO FORM P0461

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