

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

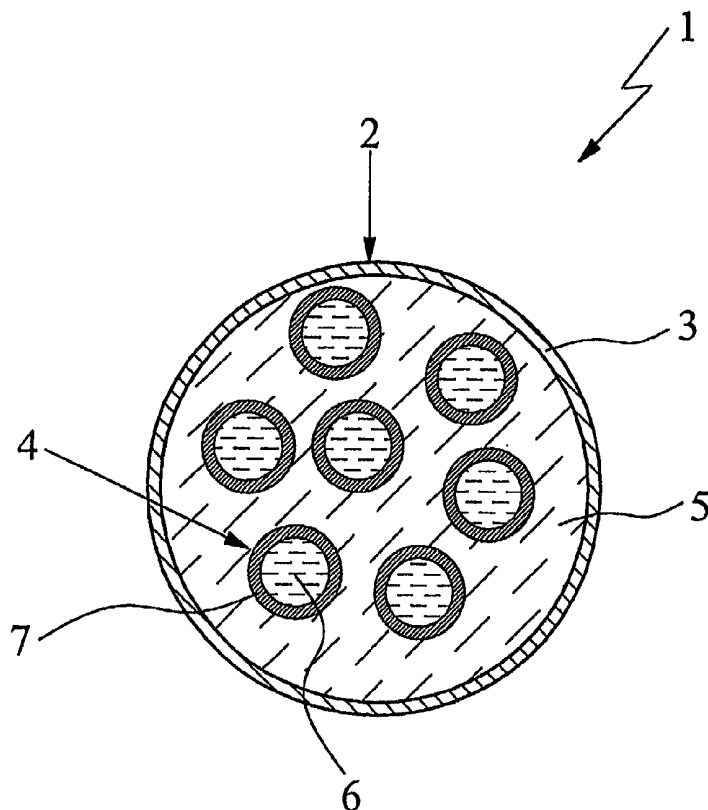
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/060573 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 13/00** **AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00816
- (22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2002 (26.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 04 841.6 1. Februar 2001 (01.02.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT**
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DREJA, Michael** [DE/DE]; Weyertal 106, 50931 Köln (DE). **RYBINSKI, Wolfgang, Von** [DE/DE]; Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf (DE). **KRUPP, Ute** [DE/DE]; Eduard-Lucas-Str. 26a, 45131 Essen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CAPSULE-IN-CAPSULE SYSTEM AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KAPSELN-IN-KAPSEL-SYSTEM UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to capsule-in-capsule systems (1) consisting of an external capsule (outer capsule) (2) with an external capsule envelope (3) and internal capsules (inner capsules) (4) located therein. The invention also relates to a method for the production of said systems. The capsule-in-capsule systems (1) are particularly suitable for use in the field of cosmetics and body care, in the production and processing of adhesives and/or in the field of detergents and washing products.

(57) Zusammenfassung:

Beschrieben werden Kapseln-in-Kapsel-systeme (1) aus einer äußeren Kapsel (Außenkapsel) (2) mit einer äußeren Kapselhülle (3) und darin befindlichen inneren Kapsel (Innekapseln) (4) sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Kapseln-in-Kapsel-Systeme (1) eignen sich insbesondere zur Verwendung im Bereich der Kosmetik und Körperpflege, bei der Klebstoffherstellung und-verarbeitung und/oder im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel.



WO 02/060573 A2



Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kapseln-in-Kapsel-System und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein aktivstoff- oder wirkstoffhaltiges Kapseln-in-Kapsel-System und ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie die Verwendung dieses Kapseln-in-Kapsel-Systems, insbesondere als Delivery- oder Dosiersystem für Aktivstoffe oder Wirkstoffe, vorzugsweise zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetikprodukten, Klebstoffen und Klebstoffzusammensetzungen und dergleichen.

Aktivstoffe oder Wirksubstanzen wie Duftstoffe, etherische Öle, Parfümöle und Pflegeöle, Farbstoffe oder antibakterielle Wirkstoffe, die in kosmetischen Produkten oder in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, verlieren häufig schon bei der Lagerung oder aber direkt bei der Anwendung ihre Aktivität. Manche dieser Stoffe können auch eine zur Verwendung nicht ausreichende Stabilität besitzen oder störende Wechselwirkungen mit anderen Produktbestandteilen verursachen.

Daher ist es von Interesse, solche Substanzen kontrolliert und am gewünschten Einsatzort mit maximaler Wirkung einzusetzen.

Aus diesem Grunde werden Aktiv- oder Wirksubstanzen wie Duftstoffe, Pflegeöle, antibakterielle Wirkstoffe und dergleichen den Produkten oftmals in räumlich abgegrenzter, geschützter Form zugesetzt. Häufig werden empfindliche Substanzen in Kapseln verschiedener Größen eingeschlossen, auf geeigneten Trägermaterialien adsorbiert oder chemisch modifiziert. Die Freisetzung kann dann mit Hilfe eines geeigneten Mechanismus aktiviert werden, beispielsweise mechanisch durch Scherung, oder diffusiv direkt aus dem Matrixmaterial erfolgen.

Daher werden oftmals Systeme gesucht, die sich als Verkapselungs-, Transport- oder Darreichungsvehikel - oft synonym auch als "Delivery-Systeme" oder "Carrier-Systeme" bezeichnet - eignen.

Es existieren bereits zahlreiche kommerzielle Delivery-Systeme, die auf porösen Polymerpartikeln oder Liposomen basieren (z. B. Mikrosponges® von der Firma Advanced Polymer Systems oder aber Nanotopes® von der Firma Ciba-Geigy, siehe hierzu B. Herzog, K. Sommer, W. Baschong, J. Röding *"Nanotopes™: A Surfactant Resistant Carrier System"* in SÖFW-Journal, 124. Jahrgang 10/98, Seiten 614 bis 623).

Der Nachteil dieser herkömmlichen, aus dem Stand der Technik bekannten Delivery-Systeme besteht darin, daß sie nur ein geringes Beladungspotential aufweisen. Ein weiterer Nachteil der herkömmlichen Kapselsysteme besteht darin, daß sie in der Regel nur einfache Hüllenstrukturen aus polymeren Substanzen aufweisen, die auf nur eine Änderung der Umgebungseigenschaften reagieren können. Des weiteren kann die Verkapselung von Wirksubstanzen oftmals nicht in situ erfolgen. Liposome besitzen außerdem eine für viele Anwendungen ungenügende Stabilität.

K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze, M. Antonietti *"Polyaddition in mini-emulsions: A new route to polymer dispersions"* in *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1-5 (2000) beschreiben allgemein Polyadditionen in Miniemulsionen. Eine Verkapselung von Aktivstoffen oder Wirkstoffen ist jedoch dort nicht erwähnt.

Ein allgemeines Verfahren zur Durchführung von Polyadditionsreaktionen in Miniemulsionen ist auch in der WO 00/29465 beschrieben.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 0 967 007 A2 beschreibt ein Verfahren zur Mikroverkapselung fester, biologisch aktiver Substanzen, insbesondere Pestizide, durch Polykondensation eines Melamin- bzw. Phenol/ Formaldehyd-Harzes oder eines Harnstoff/Formalin-Harzes in Dispersion in Gegenwart der jeweils zu verkapselnden Aktivsubstanz und eines nichtionischen polymeren Schutzkolloids zur Stabilisierung der Emulsion, wobei Mikrokapseln mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,1 bis 300 µm erhalten werden. Dieses Verfahren ist nur zur Verkapselung fester biologischer Aktivsubstanzen geeignet. Zur Stabilisierung der Emulsion muß der Emulsion ein polymeres Schutzkolloid

zugesetzt werden. Es werden lediglich herkömmliche Kapselsysteme mit nur einfacher Hüllenstruktur beschrieben.

Y. G. Durant "*Miniemulsion Polymerization: Applications and Continuous Process*" in *Polymer. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 80, Seiten 538-540 beschreibt die Verkapselung organisch löslicher Farbstoffe mit einer Polymerhülle aus Polystyrol durch UV-induzierte radikalische Polymerisation von Styrol in Miniemulsion. Eine Verkapselung anderer Verbindungen als organisch lösliche Farbstoffe wird nicht erwähnt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist insbesondere, daß relativ unempfindliche Verbindungen nach dieser Methode nicht verkapselt werden können, da die bei der radikalischen Polymerisation intermediär gebildeten Radikale empfindlichere Verbindungen, z. B. solche mit Doppelbindungen, angreifen können. Es werden lediglich herkömmliche Kapselsysteme mit nur einfacher Hüllenstruktur beschrieben.

B. Erdem et al. "*Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization*" in *Polymer. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 80, Seiten 583/584 beschreiben die Verkapselung fester, nichtlöslicher anorganischer Partikel, nämlich Titandioxidteilchen, mit einer Polymerhülle aus Polystyrol durch UV-induzierte radikalische Polymerisation von Styrol in Miniemulsion. Eine Verkapselung anderer Verbindungen als nichtlösliche, feste anorganische Partikel wird nicht erwähnt. Nachteilig auch bei dieser Methode ist, daß relativ unempfindliche Verbindungen nach dieser Methode nicht verkapselt werden können, da die bei der radikalischen Polymerisation intermediär gebildeten Radikale empfindlichere Verbindungen, z. B. solche mit Doppelbindungen, angreifen können. Es werden lediglich herkömmliche Kapselsysteme mit nur einfacher Hüllenstruktur beschrieben.

WO 98/02466, DE 196 28 142 A1, DE 196 28 143 A1 und EP 818 471 A1 beschreiben die Herstellung von wäßrigen Polymerisationsdispersionen durch freie radikalische Polymerisation radikalisch polymerisierbarer Verbindungen im Zustand der Miniemulsion. Eine Verkapselung von Aktivstoffen ist dort nirgends erwähnt.

In der DE 44 36 535 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapselfdispersionen mittels Grenzflächenpolyaddition beschrieben, das unter Verwendung spezieller öllöslicher Emulgatoren (Fettsäureester, Fettamide, Polyglykoether oder Polypropylenglykoether) mit einer gewissen Mindestlöslichkeit in der Ölphase arbeitet. Es werden lediglich herkömmliche Kapselsysteme mit nur einfacher Hüllenstruktur beschrieben.

Die US-A-4 626 471 beschreibt ein Verfahren zur Mikroverkapselung von farblosen organischen Farbstoffprecursor-Molekülen durch in-situ-Polymerisation polyfunktioneller Amine mit speziellen multifunktionellen Epoxyharzen auf Basis von methyliertem Bisphenol-A oder 4-Glycidyl-oxy-N,N-diglycidylanilin. Es werden lediglich herkömmliche Kapselsysteme mit nur einfacher Hüllenstruktur beschrieben.

G. P. Puglisi et al. *"Influence of the preparation conditions on poly(ethylcyanoacrylate) nanocapsule formation"* in *International Journal of Pharmaceutics* 125 (1995), Seiten 283-287 beschreiben die Herstellung von Poly(ethylcyanoacrylat)-Nanokapseln (PECA-Nanokapseln) durch in-situ-Polymerisation. Die hergestellten Nanokapseln eignen sich als Delivery-Systeme für Wirkstoffe. Hierbei geht es um herkömmliche Kapselsysteme mit nur einfacher Hüllenstruktur.

F. Caruso *"Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly"* in *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, Nr. 3, Seiten 413-419 beschreibt die Herstellung verschiedener nano- und mikroskaliger Kapselsysteme, die sich als Delivery-Systeme für verkapselte Wirkstoffe auf dem Gebiet der Kosmetik und der Medizin eignen. Auch hier werden nur herkömmliche Kapselsysteme mit einfacher Hüllenstruktur beschrieben.

K. Hong *"Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization"* in *Materials Chemistry and Physics* 58 (1999), Seiten 128-131 beschreiben die Herstellung von wirkstoffhaltigen Melaminharzmikrokapseln mit langer Lebensdauer, die ein Duftöl enthalten, durch in-situ-Polymerisation von

Migrinöl als Kapselkernmaterial, Melamin und Formalin als Kapselhüllenmaterial, Natriumlaurylsulfat als Emulgator und Polyvinylalkohol als Schutzkolloid. Es entstehen mit Duftöl beladene Kapselsysteme mit einfacher Hüllenstruktur.

Die deutsche Offenlegungsschrift 18 17 316 beschreibt wirkstoffhaltige Kapseln mit mehrschichtiger Hülle und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Kapseln enthalten im Kapselinneren eine Flüssigkeit, insbesondere Farhentwickler für druckempfindliches Kopiermaterial, Düngemittellösungen, Duftstoffe oder Klebemittel.

Die EP 1 020 177 A1 beschreibt eine als Kapsel-in-Kapsel-System ausgebildete, mehrschichtige weiche Kapsel zur Entfernung von übelriechendem Atem, die eine erste weiche Kapsel und eine darin befindliche zweite weiche Kapsel enthält, wobei sowohl die erste, äußere Kapsel als auch die zweite, innere Kapsel einen Wirkstoff zur Bekämpfung von übelriechendem Atem enthalten, wobei sich die zweite, innere Kapsel erst im Magen auflösen soll.

Die deutsche Offenlegungsschrift 22 15 441 beschreibt wäßrige Waschmittel, die 1 bis 50 % eines waschaktiven Tensids, mindestens 1 % Elektrolyt sowie Kapseln enthalten, die ein wasserlösliches Polymer in gelierter Form an ihrer Oberfläche enthalten, wobei der Elektrolyt, die Konzentration des Elektrolyts und das Polymer der Kapseln derart ausgewählt sind, daß die Stabilität der Kapseln in dem Waschmittel und die Auflösung der Kapseln beim Verdünnen mit Wasser gewährleistet sind. Auch hierbei handelt es sich um herkömmliche Kapselsysteme mit einfacher Hülle.

Der Nachteil der Kapselsysteme des Standes der Technik besteht darin, daß keine komplexen Kapselsysteme beschrieben werden, die auf mehr als eine Änderung der Umgebungseigenschaften reagieren können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Kapsel- oder Deliverysystems (Dosiersystems), welches die zuvor geschilderten Nachteile herkömmlicher Kapselsysteme vermeidet.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, insbesondere eine Verkapselungstechnik zur Verfügung zu stellen, die zu Systemen führt, welche insbesondere auf zwei oder mehr Umgebungsparameter in einer Anwendung reagieren können.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verkapselungssystems, welches eine gute bis erhöhte Schutzwirkung für die verkapselten Inhaltsstoffe bietet. Dabei soll sich ein solches System insbesondere zu Anwendungen in Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetika und Körperpflegemitteln und in der Klebstofftechnologie eignen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem gelöst werden kann durch den Einsatz von Kapseln, die weitere kleinere, vorzugsweise wirkstoffbeladene Kapseln, insbesondere Mikrokapseln oder Nanokapseln, oder auch kleinere, wirkstoffbeladene Partikel enthalten ("Kapseln-in-Kapsel-Systeme"), insbesondere in Verbindung mit entsprechend konfektionierten festen, flüssigen oder gelförmigen Inhaltsstoffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Kapseln-in-Kapsel-System 1 mit einer äußeren Kapsel (Außenkapsel) 2 mit einer äußeren Kapselhülle 3 und einer darin befindlichen inneren Kapsel (Innenkapsel) 4, wobei das erfindungsgemäße Kapseln-in-Kapsel-System 1 mehrere innere Kapseln 4, die von der Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 vollständig umgeben sind, enthält.

Die äußere Kapsel 2 schließt außerdem ein erstes Medium 5, insbesondere ein Trägermedium, ein, in dem sich die inneren Kapseln 4 befinden.

Bei diesem ersten Medium 5 kann es sich beispielsweise um ein festes oder flüssiges Medium handeln.

Im Fall eines flüssigen Mediums kann das erste Medium 5 beispielsweise eine Ölphase, eine wäßrige Phase, eine Öl-in-Wasser-Emulsion oder eine Wasser-in-Öl-Emulsion umfassen. Das Öl der Ölphase oder der Emulsion kann beispielsweise ein höherer Kohlenwasserstoff, insbesondere mit einer Kohlenstoffatomanzahl von mehr als zwölf, ein Paraffinöl, ein Silikonöl, ein Parfüm- oder

Duftöl, ein etherisches Öl oder ein Pflegeöl oder aber auch eine Mischung mindestens zweier solcher Substanzen sein.

Im Fall eines festen Mediums kann das erste Medium 5 beispielsweise als ein Pulver oder Granulat ausgebildet sein.

Im allgemeinen umfassen die inneren Kapseln 4 ein zweites Medium 6.

Das zweite Medium 6 kann insbesondere mindestens einen Aktivstoff oder Wirkstoff, entweder in Reinsubstanz oder in Lösung oder Suspension, umfassen.

Der Aktivstoff oder Wirkstoff kann beispielsweise eine wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz sein. In diesem Fall ist er insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von wasch- und/oder reinigungsaktiven anorganischen und organischen Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Soil-repellent- und Soil-release-Wirkstoffen, Bleichmitteln wie insbesondere Hypochloriten, Bleichmittelaktivatoren, wasch- und reinigungsaktiven enzymatischen Systemen und Enzymen wie insbesondere Amylasen, Cellulasen, Lipasen und Proteasen, Duftstoffen, insbesondere Parfümölen, antimikrobiellen Wirkstoffen, insbesondere antibakteriellen, antiviralen und/oder fungiziden Wirkstoffen, Buildern und Cobuildern, Antiredepositionsadditiven, Oxidantien, Vergrauungs- und Verfärbungsinhibitoren, Wirksubstanzen zum Farbschutz, Substanzen und Additiven zur Wäschepflege, optischen Aufhellern, Schauminhibitoren, Tensiden aller Art wie insbesondere Tensiden mit Weichspülereigenschaften sowie pH-Stellmitteln und pH-Puffersubstanzen.

Der Aktivstoff oder Wirkstoff kann aber auch ein Inhaltsstoff für Kosmetika oder Körperpflegemittel sein.

Außerdem kann der Aktivstoff oder Wirkstoff ein Klebstoff oder ein Klebstoffbestandteil sein.

Im allgemeinen enthalten die inneren Kapseln 4 identische Aktivstoffe oder Wirkstoffe. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die inneren Kapseln 4 aber auch unterschiedliche Aktivstoffe oder Wirkstoffe enthalten. Mit anderen Worten liegt in diesem Fall ein Gemisch verschiedener inneren Kapseln 4 vor.

Beispielsweise kann für Waschmittelanwendungen ein Teil der inneren Kapseln 4 ein waschaktives Enzym enthalten, während der andere Teil der inneren Kapseln 4 ein Tensid mit Weichspülereigenschaften enthalten kann, wobei die mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen gefüllten inneren Kapseln 4 – nach Auflösung der äußeren Kapselhülle 3 – die Inhaltsstoffe (d. h. Enzym bzw. Tensid) gezielt zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Waschvorgangs abgeben, beispielsweise aufgrund unterschiedlichen Auflösungsverhaltens der inneren Kapseln 4 z. B. in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das zweite Medium 6 der inneren Kapseln 4 als eine Matrix, insbesondere eine feste oder gelartige Matrix, ausgebildet sein, in die der mindestens eine Aktivstoff oder Wirkstoff eingelagert ist.

Vorzugsweise können auch die inneren Kapseln 4 eine Kapselhülle 7 aufweisen, welche das zweite Medium 6 vollständig einschließt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann auch das erste Medium 5 mindestens einen Aktivstoff oder Wirkstoff, entweder in Reinsubstanz oder in Lösung oder Suspension, umfassen. Dabei kann es sich um einen identischen Aktivstoff oder Wirkstoff wie in den inneren Kapseln 4 handeln oder aber auch um einen hiervon verschiedenen Aktivstoff oder Wirkstoff.

Das erste Medium 5 und das zweite Medium 6 können identisch oder verschieden sein. Vorzugsweise sind das erste Medium 5 und das zweite Medium 6 jedoch voneinander verschieden.

Im allgemeinen ist der mittlere Durchmesser der inneren Kapseln 4 mindestens um eine Größenordnung kleiner als der mittlere Durchmesser der äußeren Kapsel 2.

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis des mittleren Durchmessers der inneren Kapseln 4 zum mittleren Durchmesser der äußeren Kapsel 2 im allgemeinen etwa

1 : 10 bis etwa 1 : 100.000, insbesondere etwa 1 : 100 bis etwa 1 : 30.000, vorzugsweise etwa 1 : 1.000 bis etwa 1 : 20.000.

Insbesondere beträgt der mittlere Durchmesser der inneren Kapseln 4 etwa 100 nm bis etwa 100 μm , insbesondere etwa 150 nm bis etwa 50 μm , vorzugsweise etwa 175 nm bis etwa 25 μm .

Der mittlere Durchmesser der äußeren Kapsel 2 dagegen beträgt etwa 1 μm bis etwa 10 mm, insbesondere etwa 10 μm bis etwa 5 mm, vorzugsweise etwa 150 μm bis etwa 2,5 mm.

Die Kapselhüllen (3, 7) werden im allgemeinen aus einem Polymerisat bzw. aus Polymeren gebildet. Dabei kann das Kapselhüllenmaterial der Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 in bezug auf das Kapselhüllenmaterial der Kapselhüllen 3 der äußeren Kapseln 2 identisch oder verschieden sein. Vorzugsweise bestehen die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhüllen 3 der äußeren Kapsel 2 aus unterschiedlichen Materialien, d. h. das Kapselhüllenmaterial der Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 ist vorzugsweise von dem Kapselhüllenmaterial der Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 verschieden.

Die aus Polymeren gebildeten Kapselhüllen 7 der inneren Kapsel 4 können beispielsweise aus Polyelektrolyten oder Polyelektrolytkomplexen, Polystyrolen, Epoxidharzen, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycyanacrylaten, Poly(meth)acrylaten, Melaminharzen, Formaldehydharzen, Phenolharzen, Polyisocyanaten, Wachsen, festen Paraffinen oder Polysacchariden bestehen.

Die aus Polymeren gebildete Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 kann beispielsweise ebenfalls aus Polyelektrolyten oder Polyelektrolytkomplexen, Polystyrolen, Epoxidharzen, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycyanacrylaten, Poly(meth)acrylaten, Melaminharzen, Formaldehydharzen, Phenolharzen, Polyisocyanaten, Wachsen, festen Paraffinen oder Polysacchariden bestehen.

Das erfindungsgemäße Kapseln-in-Kapsel-System 1 weist im allgemeinen einen Aktivstoff- oder Wirkstoffgehalt von 0,001 Gew.-% bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, auf, bezogen auf das gesamte Kapseln-in-Kapsel-System 1.

Das Gewicht der inneren Kapseln 4 macht im allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, des Gesamtgewichts des Kapseln-in-Kapsel-System 1 aus.

Das Gewicht des Polymers, aus dem die äußere Hülle 3 besteht, macht im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, des Gesamtgewichts des Kapseln-in-Kapsel-System 1 aus.

Das erfindungsgemäße Kapseln-in-Kapsel-System 1 hat im allgemeinen einen Gehalt an erstem Medium 5 von 0,1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 hydrophob und ist die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 hydrophil oder umgekehrt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 semipermeabel ausgebildet sein und vorzugsweise insbesondere durchlässig für Wassermoleküle, aber undurchlässig oder im wesentlichen undurchlässig für den gegebenenfalls verkapselten Aktivstoff oder Wirkstoff sein. "Im wesentlichen undurchlässig" im Sinne der vorliegenden Erfindung meint, daß die Kapselhüllen 7 insbesondere derart ausgebildet sind, daß der Aktivstoff oder Wirkstoff durch die semipermeable Kapselhülle (Membran) erheblich langsamer, vorzugsweise um mindestens eine Größenordnung langsamer, als Wassermoleküle diffundiert. Die Herstellung von Kapseln mit semipermeabler Kapselhülle ist dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise beschrieben in der deutschen Patentanmeldung 101 00 689, deren Inhalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 semipermeabel ausgebildet sein und insbesondere durchlässig für Wassermoleküle sein.

Bei dem erfindungsgemäßen Kapseln-in-Kapsel-System können beispielsweise die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 bei unterschiedlichen Temperaturen in Lösung gehen und/oder in einem gegebenen Außenmedium löslich sein und/oder schmelzen. Dieser Effekt kann beispielsweise in Waschmitteln ausgenutzt werden (z. B. zur verzögerten Freisetzung waschaktiver Enzyme oder zum Schutz von Duftstoffen, die erst beim Bügeln der Wäsche freigesetzt werden sollen), aber auch in Körperpflegemitteln, Kosmetika und Klebstoffen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 bei unterschiedlichen pH-Werten in Lösung gehen und/oder in einem gegebenen Außenmedium löslich sein und/oder schmelzen. Dieser Effekt kann beispielsweise in Waschmitteln ausgenutzt werden (z. B. zur verzögerten Freisetzung waschaktiver Enzyme oder zum Schutz von Duftstoffen, die erst beim Bügeln der Wäsche freigesetzt werden sollen), aber auch in Körperpflegemitteln, Kosmetika und Klebstoffen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen in Lösung gehen und/oder in einem gegebenen Außenmedium löslich sein und/oder schmelzen. Dieser Effekt kann beispielsweise in Waschmitteln ausgenutzt werden (z. B. zur verzögerten Freisetzung waschaktiver Enzyme oder zum Schutz von Duftstoffen, die erst beim Bügeln der Wäsche freigesetzt werden sollen), aber auch in Körperpflegemitteln, Kosmetika und Klebstoffen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 in einem gegebenen Außenmedium unterschiedliche Abbauzeiten aufweisen. Dieser Effekt kann beispielsweise in Waschmitteln ausgenutzt werden (z. B. zur verzögerten Freisetzung waschaktiver Enzyme oder zum Schutz von Duftstoffen,

die erst beim Bügeln der Wäsche freigesetzt werden sollen), aber auch in Körperpflegemitteln, Kosmetika und Klebstoffen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 unterschiedliche Festigkeiten aufweisen. Dieser Effekt kann beispielsweise im Falle von Klebstoffen ausgenutzt werden, indem z. B. die inneren Kapseln 4 fester als die äußere Hülle 3 ausgebildet sind und einen Katalysator zur Klebstoff-aushärtung enthalten, der erst durch die Einwirkung hoher Scherkräfte (z. B. durch Andrücken) unter Zerstörung der inneren Kapseln 4 freigesetzt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 unterschiedliche Affinitäten oder chemisch-physikalische Eigenschaften gegenüber einem Außenmedium aufweisen. Beispielsweise können die inneren Kapseln einen Duftstoff enthalten und eine hohe Affinität zu Textilien aufweisen, während die äußere Kapsel 2 z. B. temperaturempfindlich ausgebildet sein kann und sich z. B. während des Waschvorgangs auflöst, so daß die inneren Kapseln 4 bei dem Waschvorgang freigesetzt werden und auf die Fasern aufziehen können.

Des weiteren können die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 unterschiedliche Dicken aufweisen. Die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und/oder die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 können dabei aus ein- oder mehrschichtigen Hüllen bestehen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die inneren Kapseln 4 eine hohe Affinität zu Textilien aufweisen und insbesondere an den Fasern der Textilien haften bleiben.

Die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 können auch mehrere der zuvor genannten unterschiedlichen Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise können die inneren Kapseln 4 temperaturstabil, insbesondere bis zu mindestens 30 °C, vorzugsweise bis zu 95 °C, sein

und/oder von einem gegebenen Außenmedium, insbesondere einer Waschmittel- oder Reinigungsmittellösung, nicht auflösbar ausgebildet sein und eine hohe Affinität zu Textilfasern aufweisen, während die äußere Kapsel 2 nicht temperaturstabil sein kann und/oder von einem gegebenen Außenmedium, insbesondere einer Waschmittel- oder Reinigungsmittellösung, aufgelöst werden kann.

Im allgemeinen sind die Kapselhüllen 7 der inneren Kapseln 4 und/oder die Kapselhülle 3 der äußeren Kapsel 2 umweltverträglich ausgebildet, insbesondere biologisch abbaubar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kapseln-in-Kapsel-Systems 1, welches die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

- (a) Herstellung einer Dispersion der inneren Kapseln 4 durch Polymerisation, insbesondere in-situ-Polymerisation in Gegenwart eines zu verkapselnden Aktivstoffs oder Wirkstoffs, mit an sich bekannten Methoden,
- (b) Verkapselung der in Schritt (a) hergestellten, die inneren Kapseln 4 enthaltenden Dispersion durch Polymerisation mit an sich bekannten Methoden, insbesondere durch Gelierung, Coazervation, Lösungsvertropfung, Schmelzvertropfung, Emulsionsverdampfung, Sprühtrocknung oder Grenzflächenpolymerisation, so daß ein Kapseln-in-Kapsel-System 1, bei dem mehrere innere Kapseln 4 von einer äußeren Kapselhülle 3 vollständig umgeben sind, resultiert, und schließlich
- (c) gegebenenfalls Abtrennung des in Schritt (b) erhaltenen Kapseln-in-Kapsel-Systems 1 mit an sich bekannten Methoden.

Die Herstellung der sehr kleinen, insbesondere wirkstoffbeladenen, inneren Kapseln 4 in Schritt (a) kann insbesondere wie folgt durchgeführt werden:

Wirkstoffbeladene Mikro- und Nanokapseln, Mikropartikel oder Schwammpartikel können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden, z. B. durch Miniemulsionspolymerisation, Grenzflächenpolymerisation von reaktiven Tensiden, (siehe z. B. deutsche Patentanmeldungen 100 37 656 und 100 31 132), durch Grenzflächenpolymerisation von Cyanacrylaten (siehe z. B. G. Puglisi et al., Int. J. Pharm. 1995, 125, Seiten 283-287), durch Melamin-Formaldehyd-Harzreaktionen (siehe z. B. K. Hong, S. Park, Mater. Chem. Phys. 1999, 58, 128-131) oder aber auch durch andere, durch den Stand der Technik bekannte Verfahren. Die erhaltenen Partikel liegen nach ihrer Herstellung gewöhnlich in Form einer wäßrigen oder ölhaltigen Dispersion vor. Dabei wird das Hüllen- oder Matrixmaterial der inneren Kapseln 4 insbesondere so gewählt, daß es in der späteren Anwendung den gewünschten zweiten Schaltmechanismus bei der Freisetzung erzeugen kann. Besonders interessant sind hierbei Kapseln mit einer verzögerten Wirkstofffreisetzung und Kapseln mit substantiver Oberflächenbeschaffenheit.

Ein Verfahren zur Herstellung der inneren Kapseln 4 gemäß Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist z. B. in der deutschen Patentanmeldung 100 44 635 beschrieben, die ein Verfahren zur Herstellung von Polymerkapseln mit verkapselten Aktivstoffen oder Wirkstoffen durch Sol-Gel-Polykondensation von monomeren, durch Polykondensation polymerisierbaren, trifunktionellen, grenzflächenaktiven Organosiliciumverbindungen in Emulsion betrifft, wobei die Organosiliciumverbindung insbesondere ausgewählt wird aus der Gruppe von trifunktionellen Alkylhalogensilanen und den entsprechenden Alkylsilanolen sowie trifunktionellen Alkylsiloxanen, jeweils mit langkettiger Alkylkette, z. B. trifunktionellen Alkylhalogensilanen der Formel RSiX_3 mit $\text{X} = \text{Halogen}$ (vorzugsweise Chlor oder Brom) und $\text{R} = \text{C}_{11}\text{-C}_{22}\text{-Alkyl}$.

Weitere, erfindungsgemäß geeignete Verfahren zur Herstellung wirkstoff- oder aktivstoffhaltiger Nano- und Mikrokapseln gemäß Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. beschrieben in der EP 0 941 761 A2, in der EP 0 304 416 A1, in der EP 0 934 773 A2, in der WO 90/10436, in der DE 44 16 857 C1 sowie in der US-A-5 492 994, deren Offenbarungen hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen sind.

Ein weiteres, erfindungsgemäß geeignetes Verfahren zur Herstellung der inneren Kapseln 4 des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 100 37 656 beschrieben. Die deutsche Patentanmeldung 100 37 656 beschreibt die Herstellung aktivstoff- oder wirkstoffhaltiger Polymerkapseln durch nichtradikalische Emulsionspolymerisation geeigneter Monomere in Gegenwart des zu verkapselnden Aktivstoffs oder Wirkstoffs unter Miniemulsionspolymerisationsbedingungen. Insbesondere wird dabei die Polyaddition von di- oder polyfunktionellen Aminen, Alkoholen, Carbonsäureanhydriden und Mercaptanen an di- und/oder polyfunktionelle Epoxide genutzt. Weiter geeignet ist auch die Polyaddition von di- und polyfunktionellen Aminen und Alkoholen an di- und/oder polyfunktionelle Isocyanate. Je nach Ausgangsmonomeren entstehen aktivstoffhaltige Polymerkapseln auf Basis von Epoxidharzen, Polyurethanen oder Polyharnstoffen als Kapselmaterial.

Weitere, erfindungsgemäß geeignete Verfahren zur Durchführung von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beschrieben in der WO 00/29465, in der EP 0 967 007 A2, in der WO 98/02466, in der DE 196 28 142 A1, in der DE 196 28 143 A1, in der EP 818 471 A1, in der DE 44 36 535 A1 und in der US-A- 4 626 471. Weitere, erfindungsgemäß geeignete Verfahren zur Durchführung von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beschrieben von Landfester et al. *"Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions"* in *Macromol. Chem. Phys.* **201**, Seiten 1 - 5 (2000) und von Durant *"Miniemulsion Polymerization: Applications and Continuous Process"* in *Polymer. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 80, Seiten 538-540 sowie von Erdem et al. *"Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization"* in *Polymer. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 80, Seiten 583/584.

Ein weiteres, erfindungsgemäß geeignetes Verfahren zur Herstellung der inneren Kapseln 4 ist beschrieben in der deutschen Patentanmeldung 100 31 132. Hier wird die wärme-, plasma- oder strahlungsinduzierte radikalische Grenzflächenpolymerisation in Dispersion zur in-situ-Verkapselung von Aktivstoffen in durch Grenzflächenpolymerisation erzeugten Polymerkapseln beschrieben.

Ein weiteres, erfindungsgemäß geeignetes Verfahren ist beschrieben in der deutschen Patentanmeldung 100 00 689, die ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit semipermeabler Kapselhülle mit verkapselten wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanzen durch in-situ-Komplexierung geeigneter Polyelektrolyte oder Polyelektrolytengemische beschreibt. Weiterhin erfindungsgemäß geeignet sind die in dieser Anmeldung als Stand der Technik genannten Verfahren, insbesondere die EP 0 782 853 A2, die DE 195 19 804 A1, die WO 99/02252, die US-A-4 352 883, die US-A-4 690 682, die WO 91/15196, die DE 197 12 978 A1, die WO 00/46337 und die EP 0 280 155 B1, deren Offenbarungen durch Bezugnahme hiermit eingeschlossen ist.

Weitere, erfindungsgemäß geeignete Verfahren zur Herstellung der inneren Kapseln 4 sind beispielsweise die eingangs bei der Würdigung des Standes der Technik genannten Verfahren zur Herstellung von Kapselsystemen mit einfacher Hüllenstruktur.

Die Verkapselung der in Schritt (a) hergestellten Kapsel- bzw. Partikeldispersion bzw. -granulat in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird insbesondere wie folgt durchgeführt:

Die in Schritt (b) durchgeführte Verkapselung kann beispielsweise durch Vertropfen der in Schritt (a) hergestellte Dispersion nach Zugabe geeigneter Monomerer oder Polymerer in eine geeignete Vorlage, insbesondere eine saure, basische oder neutrale Salz- oder Ionenlösung, erfolgen.

Die gemäß Schritt (a) hergestellte Kapsel- oder Partikeldispersion bzw. -granulat wird dabei z. B. über ein an sich bekanntes Verfahren, wie z. B. Gelierung, Coazervation, Lösungsvertropfung oder Schmelzvertropfung (z. B. mit Wachsen oder wachsartigen Substanzen), Emulsionsverdampfung, Sprühtrocknung oder Grenzflächenpolymerisation (siehe z. B. deutsche Patentanmeldung 100 44 635), wie es aus dem Stand der Technik für "einfache" Verkapselungen bekannt ist, erneut verkapselt. Dabei wird das äußere Hüllen- oder Matrixmaterial der äußeren

Kapseln 2 insbesondere so gewählt, daß es in der späteren Anwendung den gewünschten ersten Schaltmechanismus bei der Freisetzung erzeugen kann. Dazu werden z. B. wasserlösliche Polymere, wie sie z. B. in der deutschen Offenlegungsschrift 22 15 441 genannt sind (z. B. Polyvinylalkohol, Cellulose-derivate, Polysaccharide, Polyacrylate etc.), verwendet, die sich entweder aufschmelzen lassen oder die mit geeigneten, insbesondere mehrwertigen Ionen unlösliche Komplexe bilden ("Gelieren") oder aber sich aussalzen oder vernetzen lassen (z. B. Alginat durch Vertropfen in Erdalkalitionenlösungen oder z. B. Polyvinylalkohole durch Vertropfen in Lösungen, die Erdalkalitionen, Borate, Aluminiumionen etc. enthalten). Besonders interessant sind hierbei resultierende Kapseln, die einen Schaltmechanismus für den pH-Wert (beispielsweise über Polyacrylat-Hüllen, z. B. durch Eudragit®-Polymere von Röhm), die Temperatur (LCST-Polymere wie Poly-N-isopropylacrylamid-Derivate) oder die Ionenstärke (beispielsweise Polyvinylalkohol, z. B. von Erkol) aufweisen und damit zu einer verzögerten oder selektiven Freisetzung der kleineren Kapseln 4 dienen können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Kapseln-in-Kapsel-Systems 1 für den Bereich der Kosmetik und Körperpflege, für die Klebstoffherstellung und -verarbeitung und/oder für den Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel.

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Kapseln-in-Kapsel-System 1 als Delivery-System oder Dosiersystem Verwendung finden, vorzugsweise zur kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen oder Wirkstoffen.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Kosmetika oder Körperpflegemittel, Klebstoffe oder Klebstoffkomponenten oder aber auch insbesondere Wasch- und Reinigungsmittel, die das erfindungsgemäße Kapseln-in-Kapsel-System 1 – in einer oder mehreren Phasen des Produktes – enthalten.

Die vorliegende Erfindung bietet eine Reihe von Vorteilen:

Die vorliegende Erfindung stellt ein Kapselsystem 1 bzw. eine Verkapselungstechnologie zur Verfügung, die auf zwei oder mehr Umgebungsparameter in einer Anwendung reagieren können.

Gleichzeitig liefert das erfindungsgemäße System 1 eine gute bis erhöhte Schutzwirkung für die verkapselten Inhaltsstoffe.

Schwerpunkt der Anwendungen für das erfindungsgemäße System 1 sind insbesondere Wasch- und Reinigungsmittel, Kosmetika und Körperpflegemittel und Klebstoffe.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht ohne weiteres ein "Maßschneiden" des Kapseln-in-Kapsel-Systems 1 für die jeweilige Anwendung. Das erfindungsgemäße Kapseln-in-Kapsel-System 1 kann z. B. für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden, indem das für die Freisetzung geeignete Material auf beiden "Größenebenen" der Kapseln in geeigneter Weise ausgewählt wird. Über die "Größenebenen" der Kapseln läßt sich durch das Ausnutzen von Oberflächeneffekten auch das Release-Profil der Wirkstoffe maßschneiden. Kleine Kapseln mit dünner Wand und großer Oberfläche führen beispielsweise zu einem schnelleren Release als große Kapseln des gleichen Materials.

Besonders interessant sind z. B. auch optische oder akustische Effekte bei der Freisetzung, wie z. B. eine Farbänderung eines Indikators durch pH-Wert-Änderung oder die Bildung eines Gases bei der Reaktion des Kapselinhaltsstoffes mit der äußeren Phase. Dementsprechend wird ein geeigneter Inhaltsstoff der kleineren Kapseln gewählt.

Besonders bevorzugte Polymere für die äußere Kapselhülle 3 sind demnach insbesondere solche, die die eingeschlossenen kleineren Kapseln 4 vor dem umgebenden Medium schützen, damit eine Reaktion und/oder Freisetzung des verkapselten Inhaltsstoffes nicht bereits bei Lagerung auftritt. In diesem Zusammenhang kann es sinnvoll sein, eine Ölphase als Trägerphase 6 für die kleineren Kapseln 4 zu verwenden (ähnlich einer w/o/w-Emulsion), wenn als äußere Phase

5 eine wäßrige Phase und als Wirkstoff in den inneren Kapseln 4 ein wasserlöslicher Wirkstoff verwendet werden, da somit der (diffusive) Austausch der Phasen minimiert wird. Idealerweise liegt dann die Ölphase durch Zusatz eines geeigneten Gelators (niedermolekular oder polymer) in gelartiger Form vor.

Weitere Ausgestaltungen und Variationen der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:**Beispiel 1:**

Durch in-situ-Verkapselung in wäßriger Phase, die neben den zu polymerisierenden Monomeren (Alkylcyanacrylat) und gegebenenfalls üblichen Zusätzen wie Emulgatoren 10 Gew.-% eines Wirkstoffs (Duftöl bzw. Orangenöl) enthält, werden nach bekannten Methoden (siehe Puglisi et al.) eine 10%ige wäßrige Dispersion von 2 bis 20 µm großen Poly(alkylcyanacrylat)-Kapseln (z. B. Poly(methylcyanacrylat)-Kapseln oder Poly(ethylcyanacrylat)-Kapseln), die das Duftöl in verkapselter Form enthalten, hergestellt.

Die auf diese Weise hergestellte Dispersion von Poly(alkylcyanacrylat)-Mikrokapseln wird nach Zusatz von 5 Gew.-% Polyvinylalkohol in eine 20%ige Natriumsulfatlösung vertropft. Bedingt durch die ionenkonzentrationsabhängige Löslichkeit von Polyvinylalkohol in Wasser, bilden sich spontan 100 bis 2.000 µm große Kapseln mit einer äußeren Hülle aus Polyvinylalkohol, welche die Dispersion mit den kleineren, wirkstoffbeladenen Poly(alkylcyanacrylat)kapseln einschließen und anschließend gegebenenfalls abfiltriert werden können.

Es entsteht ein erfindungsgemäßes Kapseln-in-Kapsel-Delivery-System mit einem ölartigen Wirkstoff (Duftöl), welches beispielsweise in flüssigen Waschmitteln bei Verdünnung, d. h. in der Anwendung beim Waschen, z. B. in Waschmaschinen, die wirkstoffgefüllten, inneren Kapseln, die eine Substantivität zum Gewebe besitzen, erst mit Verzögerung freisetzt. Die inneren Kapseln verbleiben auf dem so behandelten Gewebe auch nach dem Trocknen der Wäsche. Es wird dadurch eine verbesserte Duftwirkung beim Bügeln der Wäsche erzielt.

Beispiel 2:

Durch in-situ-Verkapselung in wäßriger Phase mittels Miniemulsionspolymerisationen nach Methoden des Standes der Technik (siehe deutsche Patentanmeldung 100 37 658 und dort zitierter Stand, insbesondere Polyaddition

von Aminen, Alkoholen oder Mercaptanen an di- und/oder polyfunktionelle Epoxide) wird eine 12%ige wäßrige Dispersion von etwa 200 nm großen, epoxyharzhaltigen Kapseln, die mit 10 Gew.-% eines Duftöls (Orangenöl) als verkapseltem Wirkstoff beladen sind, hergestellt.

Die auf diese Weise hergestellte Dispersion von wirkstoffbeladenen Nanokapseln wird nach Zusatz von 1,8 Gew.-% Natriumalginat in eine Lösung mit 2 % Calciumchlorid und 0,2 % Poly-L-lysin vertropft. Bedingt durch die Komplexierung des Alginats, entstehen 30 bis 300 µm große Kapseln mit einer äußeren Hülle aus einem Alginatkomplex, welche die Dispersion mit den kleineren, wirkstoffbeladenen Nanokapseln umgeben und anschließend gegebenenfalls abfiltriert werden können.

Es entsteht ein erfindungsgemäßes Kapseln-in-Kapsel-Delivery-System mit einem ölartigen Wirkstoff (Duftöl), welches beispielsweise wie in Beispiel 1 in flüssigen Waschmitteln bei Verdünnung, d. h. in der Anwendung beim Waschen, z. B. in Waschmaschinen, die wirkstoffgefüllten, inneren Kapseln, die eine Substantivität zum Gewebe besitzen, erst mit Verzögerung freisetzt. Die inneren Kapseln verbleiben auf dem so behandelten Gewebe auch nach dem Trocknen der Wäsche. Es wird dadurch eine verbesserte Duftwirkung beim Bügeln der Wäsche erzielt.

Beispiel 3:

Durch in-situ-Verkapselung in wäßriger Phase mittels Grenzflächenpolymerisation von Dodecyl-15EO-acrylat nach Methoden des Standes der Technik (siehe deutsche Patentanmeldung 100 31 132 und dort zitierter Stand der Technik) wird eine 12%ige ölhaltige Dispersion von etwa 180 nm großen Kapseln, die mit 10 Gew.-% einer Vitamin C-Lösung als verkapseltem Wirkstoff beladen sind, hergestellt.

Die auf diese Weise hergestellte ölhaltige Dispersion (Cetiol OE) von wirkstoffbeladenen Nanokapseln wird nach Zusatz von 12 Gew.-% Eudragit[®], einem

Methacrylatpolymer von der Firma Röhm bzw. Rohm & Haas, in eine Lösung mit 5 % HCl und 2 % Saccharose vertropft. Bedingt durch die vom pH-Wert des Mediums abhängigen Löslichkeit des Eudragit®-Polymers, entstehen 500 bis 2.000 µm große Kapseln mit einer äußeren Hülle aus Eudragit®, welche die Dispersion mit den kleineren, wirkstoffbeladenen Nanokapseln umgeben und anschließend gegebenenfalls abfiltriert werden können.

Es entsteht ein erfindungsgemäßes Kapseln-in-Kapsel-Delivery-System mit einem hydrophilen Wirkstoff, welches beispielsweise bei einer Anwendung in einem Haarfärbemittel beim Auftragen auf das Haar die wirkstoffgefüllten Kapseln mit Verzögerung freisetzt und dadurch eine antioxidative Wirkung auf der Kopfhaut erzielt.

Patentansprüche:

1. Kapseln-in-Kapsel-System (1) mit einer äußeren Kapsel (Außenkapsel) (2) mit einer äußeren Kapselhülle (3) und einer darin befindlichen inneren Kapsel (Innenkapsel) (4),

dadurch gekennzeichnet, daß

das Kapseln-in-Kapsel-System (1) mehrere innere Kapseln (4), die von der Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) vollständig umgeben sind, enthält.

2. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Kapsel (2) außerdem ein erstes Medium (5), insbesondere ein Trägermedium, umgibt (umhüllt), in dem sich die inneren Kapseln (4) befinden.
3. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Medium (5) ein festes oder flüssiges Medium ist.
4. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium eine Ölphase, eine wäßrige Phase, eine Öl-in-Wasser-Dispersion oder eine Wasser-in-Öl-Dispersion umfaßt.
5. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl der Ölphase oder der Emulsion ein höherer Kohlenwasserstoff, insbesondere mit einer Kohlenstoffatomanzahl von mehr als zwölf, ein Paraffinöl, ein Silikonöl, ein Parfüm- oder Duftöl, ein etherisches Öl oder ein Pflegeöl oder eine Mischung mindestens zweier solcher Substanzen ist.
6. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Medium ein Pulver oder Granulat ist.

7. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die inneren Kapseln (4) ein zweites Medium (6) enthalten.
8. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Medium (6) mindestens einen Aktivstoff oder Wirkstoff, entweder in Reinsubstanz oder in Lösung oder Suspension, umfaßt.
9. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivstoff oder Wirkstoff eine wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz ist und vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe von wasch- und/oder reinigungsaktiven anorganischen und organischen Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Soil-repellent- und Soil-release-Wirkstoffen, Bleichmitteln wie insbesondere Hypochloriten, Bleichmittelaktivatoren, wasch- und reinigungsaktiven enzymatischen Systemen und Enzymen wie insbesondere Amylasen, Cellulasen, Lipasen und Proteasen, Duftstoffen, insbesondere Parfümölen, antimikrobiellen Wirkstoffen, insbesondere antibakteriellen, antiviralen und/oder fungiziden Wirkstoffen, Buildern und Cobuildern, Antiredepositionsadditiven, Oxidantien, Vergrauungs- und Verfärbungsinhibitoren, Wirksubstanzen zum Farbschutz, Substanzen und Additiven zur Wäschepflege, optischen Aufhellern, Schauminhibitoren, Tensiden aller Art wie insbesondere Tensiden mit Weichspülereigenschaften sowie pH-Stellmitteln und pH-Puffersubstanzen.
10. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivstoff oder Wirkstoff ein Inhaltsstoff für Kosmetika oder Körperpflegemittel ist.
11. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivstoff oder Wirkstoff ein Klebstoff oder ein Klebstoffbestandteil ist.

12. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die inneren Kapseln (4) unterschiedliche Aktivstoffe oder Wirkstoffe enthalten.
13. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Medium (6) der inneren Kapseln (4) als eine Matrix, insbesondere eine feste oder gelartige Matrix, ausgebildet ist, in die der mindestens eine Aktivstoff oder Wirkstoff eingelagert ist.
14. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auch die inneren Kapseln (4) eine Kapselhülle (7) aufweisen, welche das zweite Medium (6) vollständig einschließt.
15. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auch das erste Medium (5) mindestens einen Aktivstoff oder Wirkstoff, entweder in Reinsubstanz oder in Lösung oder Suspension, umfaßt.
16. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Medium (5) und das zweite Medium (6) identisch oder verschieden sind.
17. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser der inneren Kapseln (4) mindestens um eine Größenordnung kleiner als der mittlere Durchmesser der äußeren Kapsel (2) ist.
18. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des mittleren Durchmessers der inneren Kapseln (4) zum mittleren Durchmesser der äußeren Kapsel (2) etwa 1 : 10 bis etwa 1 : 100.000, insbesondere etwa 1 : 100 bis etwa 1 : 30.000, vorzugsweise etwa 1 : 1.000 bis etwa 1 : 20.000, beträgt.

19. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser der inneren Kapseln (4) etwa 100 nm bis etwa 100 μ m, insbesondere etwa 150 nm bis etwa 50 μ m, vorzugsweise etwa 175 nm bis etwa 25 μ m, beträgt.
20. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser der äußeren Kapsel (2) etwa 1 μ m bis etwa 10 mm, insbesondere etwa 10 μ m bis etwa 5 mm, vorzugsweise etwa 150 μ m bis etwa 2,5 mm, beträgt.
21. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (3, 7) aus einem Polymerisat gebildet werden, wobei das Kapselhüllenmaterial der Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) in bezug auf das Kapselhüllenmaterial der Kapselhüllen (3) der äußeren Kapseln (2) identisch oder verschieden sein kann.
22. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Kapselhüllenmaterial der Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) vorzugsweise von dem Kapselhüllenmaterial der Kapselhüllen (3) der äußeren Kapseln (2) verschieden ist.
23. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Polymeren gebildeten Kapselhüllen (7) der inneren Kapsel (4) aus Polyelektrolyten oder Polyelektrolytkomplexen, Polystyrolen, Epoxidharzen, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycyanacrylaten, Poly(meth)acrylaten, Melaminharzen, Formaldehydharzen, Phenolharzen, Polyisocyanaten, Wachsen, festen Paraffinen oder Polysacchariden bestehen.
24. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Polymeren gebildete Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) aus Polyelektrolyten oder Polyelektrolytkomplexen, Polystyrolen, Epoxidharzen, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycyanacrylaten,

Poly(meth)acrylaten, Melaminharzen, Formaldehydharzen, Phenolharzen, Polyisocyanaten, Wachsen, festen Paraffinen oder Polysacchariden besteht.

25. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) hydrophob sind und die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) hydrophil ist oder umgekehrt.
26. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Aktivstoff- oder Wirkstoffgehalt von 0,001 Gew.-% bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Kapseln-in-Kapsel-System (1).
27. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewicht der inneren Kapseln (4) 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, des Gesamtgewichts des Kapseln-in-Kapsel-System (1) ausmacht.
28. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewicht des Polymers, aus dem die äußere Hülle (3) besteht, 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, des Gesamtgewichts des Kapseln-in-Kapsel-System (1) ausmacht.
29. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Gehalt an erstem Medium (5) von 0,1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%.
30. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) semipermeabel ausgebildet sind und vorzugsweise insbesondere durchlässig für Wassermoleküle, aber undurchlässig oder im wesentlichen

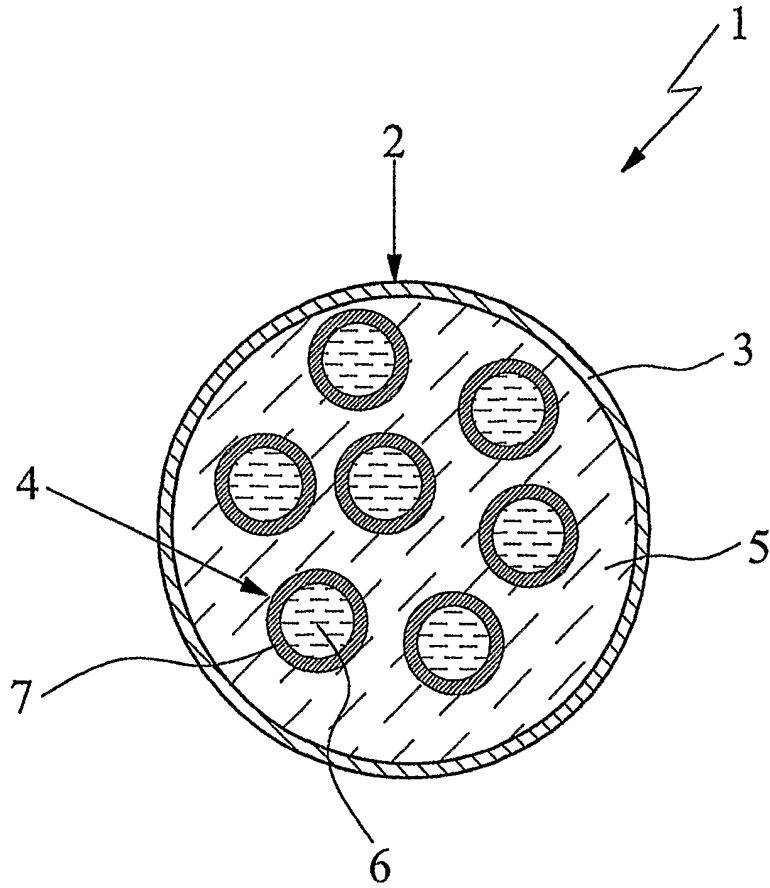
undurchlässig für den gegebenenfalls verkapselten Aktivstoff oder Wirkstoff sind.

31. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) semipermeabel ausgebildet ist und insbesondere durchlässig für Wassermoleküle ist.
32. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) und die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) bei unterschiedlichen Temperaturen in Lösung gehen und/oder im jeweiligen Außenmedium löslich sind und/oder schmelzen.
33. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) und die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) bei unterschiedlichen pH-Werten in Lösung gehen und/oder im jeweiligen Außenmedium löslich sind und/oder schmelzen
34. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) und die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen in Lösung gehen und/oder im jeweiligen Außenmedium löslich sind und/oder schmelzen.
35. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) und die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) in einem gegebenen Außenmedium unterschiedliche Abbauzeiten aufweisen.
36. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4)

- und/oder die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) umweltverträglich sind und insbesondere biologisch abbaubar sind.
37. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) und die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) unterschiedliche Festigkeiten aufweisen.
38. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) und die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) unterschiedliche Dicken aufweisen.
39. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhüllen (7) der inneren Kapseln (4) und/oder die Kapselhülle (3) der äußeren Kapsel (2) aus mehrschichtigen Hüllen bestehen.
40. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die inneren Kapseln (4) temperaturstabil, insbesondere bis zu mindestens 30 °C, vorzugsweise bis zu 95 °C, sind und/oder von einem gegebenen Außenmedium, insbesondere einer Waschmittel- oder Reinigungsmittellösung, nicht aufgelöst werden, während die äußere Kapsel (2) nicht temperaturstabil ist und/oder von einem gegebenen Außenmedium, insbesondere einer Waschmittel- oder Reinigungsmittellösung, aufgelöst wird.
41. Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die inneren Kapseln (4) eine hohe Affinität zu Textilien aufweisen und insbesondere an den Fasern der Textilien haften bleiben.

42. Verfahren zur Herstellung eines Kapseln-in-Kapsel-Systems (1) nach den Ansprüchen 1 bis 41, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
- (a) Herstellung einer Dispersion der inneren Kapseln (4) durch Polymerisation, insbesondere in-situ-Polymerisation in Gegenwart eines zu verkapselnden Aktivstoffs oder Wirkstoffs, mit an sich bekannten Methoden,
 - (b) Verkapselung der in Schritt (a) hergestellten, die inneren Kapseln (4) enthaltenden Dispersion durch Polymerisation mit an sich bekannten Methoden, insbesondere durch Gelierung, Coazervation, Lösungsvertropfung, Schmelzvertropfung, Emulsionsverdampfung, Sprühtrocknung oder Grenzflächenpolymerisation, so daß ein Kapseln-in-Kapsel-System (1), bei dem mehrere innere Kapseln (4) von einer äußeren Kapselhülle (3) vollständig umgeben sind, resultiert, und schließlich
 - (c) gegebenenfalls Abtrennung des in Schritt (b) erhaltenen Kapseln-in-Kapsel-Systems (1) mit an sich bekannten Methoden.
43. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt (b) durchgeführte Verkapselung durch Vertropfen der in Schritt (a) hergestellten Dispersion nach Zugabe geeigneter Monomerer oder Polymerer in eine geeignete Vorlage, insbesondere eine saure, basische oder neutrale Salz- oder Ionenlösung, erfolgt.
44. Verwendung eines Kapseln-in-Kapsel-Systems (1) nach den Ansprüchen 1 bis 41 im Bereich der Kosmetik und Körperpflege, bei der Klebstoffherstellung und -verarbeitung und/oder im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel.

45. Verwendung nach Anspruch 44 als Delivery-System oder Dosiersystem, insbesondere zur kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen oder Wirkstoffen.
46. Kosmetika oder Körperpflegemittel, enthaltend ein Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach den Ansprüchen 1 bis 41.
47. Klebstoffe oder Klebstoffkomponenten, enthaltend ein Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach den Ansprüchen 1 bis 41.
48. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein Kapseln-in-Kapsel-System (1) nach den Ansprüchen 1 bis 41.



(Fig.)