

(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  
9. November 2006 (09.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/117385 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**B01J 2/08** (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062019

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Mai 2006 (03.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102005020551.8 3. Mai 2005 (03.05.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474  
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WENK, Hans Henning**  
[DE/DE]; Moltkeplatz 34, 45138 Essen (DE). **SCHICK,**  
**Georg** [DE/US]; 6001 Rose Arbor Ct., Chester, VA 23831  
(US). **JOHN, Kathrin** [—/DE]; Bramfelder Chaussee 97,  
22177 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; S-IPM-PAT,  
Postcode 84/339, 63457 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

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

(54) Title: SOLID REDISPERSIBLE EMULSION

(54) Bezeichnung: FESTE, REDISPERGIERBARE EMULSION

(57) Abstract: The invention relates to a solid redispersible emulsion, which is comprised of an oil-in-water emulsion consisting of a laundry care constituent, which is encapsulated in an enclosure. This enclosure is stabilized by polyvalent metal ions and, initially, is water-insoluble and is rendered soluble by adding metal ions. The enclosure material is preferably a biodegradable material and, in particular, a polysaccharide, such as alginates, pectins or carrageenans. These solid and redispersible emulsions are used, in particular, in laundry care products.

(57) Zusammenfassung: Mit der vorliegenden Erfindung wird eine feste, redispergierbare Emulsion beansprucht, die aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion einer wäschepflegenden Komponente besteht, die in einer durch mehrwertige Metallionen stabilisierten Hülle verkapselt ist, die zunächst wasserunlöslich ist und durch Abgabe der Metallionen wasserlöslich wird. Das Hüllmaterial ist vorzugsweise ein biologisch abbaubares Material und insbesondere ein Polysaccharid, wie Alginate, Pektine oder Carrageenane. Verwendung finden derartige feste und redispergierbare Emulsionen insbesondere in Wäschepflegemitteln.

WO 2006/117385 A1

### **Feste, redispergierbare Emulsion**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine feste, redispergierbare Emulsion.

5

Der Einsatz fester, redispergierbarer Emulsionen ermöglicht die Unabhängigkeit von Lösemitteln, was insbesondere unter lagerungs- bzw. transporttechnischen Aspekten deutliche Vorteile beinhaltet. Aber auch die sonst üblichen

10 Stabilitätsprobleme, die bei flüssigen Formulierungen häufig sehr ausgeprägt sind, werden durch feste Formulierungsalternativen vermieden.

Zur Überführung von Flüssigkeiten in eine Pulverform stellt

15 der Stand der Technik zahlreiche unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Am bekanntesten ist die Sprühtrocknung mit Hilfe geeigneter Trägermaterialien. Möglich ist aber auch die Adsorption an einen festen Trägerstoff oder die Verkapselung mit einem geeigneten Hüllmaterial.

20

Sowohl die Sprühtrocknung als auch die Adsorption sind aber nicht für sämtliche Problemlösungen geeignet, da insbesondere bei Emulsionen eine nur wenig ausgeprägte Beladung des Trägermaterials mit der Emulsion erreicht

25 werden kann und außerdem die Emulsion in Gegenwart des Trägermaterials häufig nicht stabil ist. Zusätzlich setzen durch Sprühtrocknung oder Adsorption hergestellte Emulsionspulver häufig die Ölkomponente bereits unter mäßiger Krafteinwirkung, wie sie z. B. bei der Verarbeitung

30 oder Lagerung auftritt, zum Teil wieder frei.

Gut bekannt sind auch Verfahren zur Verkapselung hydrophober Flüssigkeiten oder von Wasser-in-Öl-Emulsionen. Aus GB 911,483 ist zum Beispiel die Verkapselung von Emulsionen hydrophiler Flüssigkeiten in Öl durch  
5 Koazervierung in wässrigen Lösungen bekannt. Derartige Verfahren sind allerdings nicht zur Verkapselung hydrophiler Flüssigkeiten oder von Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet, da sich die hydrophile Phase mit der wässrigen Verkapselungslösung vermischen würde.

10

Aus dem Stand der Technik sind zusätzlich Verkapselungsmethoden bekannt, mit deren Hilfe gezielt die verkapselte Komponente durch Änderung der sie umgebenden Medien freigesetzt werden. In den meisten Fällen wird durch  
15 Temperatur- oder pH-Wert-Änderungen das Freisetzungsprofil der verkapselten Komponente beeinflusst. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 03/091379 A1 ist eine Zusammensetzung bekannt, die aus hydrophoben Nanopartikeln besteht, welche in einer feuchtigkeitsempfindlichen Matrix  
20 verkapselt sind. Diese Nanopartikel können z. B. einen Weichspüler enthalten, der bei Kontakt mit Wasser aus der äußeren Matrix freigesetzt wird. Dieses Verfahren ist allerdings für Öl-in-Wasser-Emulsionen einer hydrophoben Flüssigkeit nicht geeignet, da die wasserlösliche Matrix  
25 nicht mit der wässrigen Phase derartiger Emulsionen kompatibel ist.

Die vorveröffentlichte US-Anmeldung US 2004/0029760 A1 beschreibt ein Waschhilfsmittel in Form einer  
30 Zusammensetzung, die eine langsame und kontrollierte Freisetzung der Inhaltsstoffe, wie z. B. Duftstoffe ermöglicht. Zu diesem Zweck wird die aktive Komponente auf einem porösen Trägermaterial adsorbiert und dieses anschließend mit dem Verkapselungsmaterial beschichtet.

Auch diese Methode ist nicht zur Verkapselung von Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet, da diese nicht ohne Koaleszenz von porösen Materialien adsorbiert werden und außerdem ein wasserlösliches Verkapselungsmaterial, wie es für die  
5 Freisetzung in der Waschlauge notwendig ist, nicht zur Verkapselung wasserbasierter Systeme geeignet ist.

Zusammensetzungen mit kontrollierter Freisetzung, die aus Nanopartikeln der aktiven Komponente bestehen, welche  
10 ihrerseits in einer pH- oder salzempfindlichen Mikro kapsel eingeschlossen sind, beschreibt die Patentanmeldung US 2003/0195133 A1. Wie auch die bereits beschriebenen Verfahren, ist auch diese Methode ausschließlich zur Verkapselung hydrophober, nicht mit Wasser mischbarer  
15 Stoffe, nicht jedoch einer wässrigen Emulsion geeignet.

Bislang ist aus dem Stand der Technik kein geeignetes System bekannt, mit dem eine Öl-in-Wasser-Emulsion einer hydrophoben Flüssigkeit, wie sie z. B. Weichspüler  
20 darstellen, in eine feste Form übergeführt werden kann, so dass einerseits mechanisch feste Partikel erhalten werden, andererseits jedoch unter kontrollierten Bedingungen eine Auflösung unter vollständiger Wiederherstellung der Emulsion erfolgt. Besonders vorteilhaft wäre ein solches  
25 System für Wäschepflegemittel, die meist aus wasserunlöslichen Substanzen bestehen und die aus diesem Grund bislang häufig in Form flüssiger Emulsionen eingesetzt werden müssen. Prominente Beispiele hierfür sind Weichspüleremulsionen, die bislang ausschließlich in  
30 flüssiger Form erhältlich sind. Als gravierender Nachteil wird bei den flüssigen Weichspülnern gesehen, dass diesen Dosierungsformen große Anteile nicht aktiver Komponenten wie Wasser, Alkohole, Dispergierhilfsmittel oder Stabilisatoren zugesetzt werden müssen. Hinzu kommt, dass

die Handhabung der flüssigen Weichspüler deutlich von der klassischen Waschpulver abweicht, was Dosierung und Handhabung insgesamt ungünstig macht.

- 5 Die einfache Übertragbarkeit der aus dem Stand der Technik genannten Verfahren zur Überführung von Flüssigkeiten in Pulverform ist bei Waschhilfsmitteln und insbesondere Weichspülern sehr schwierig, da das Hüllmaterial einerseits in einem wässrigen System, wie sie Waschlaugen  
10 typischerweise darstellen, löslich sein muss, um so zu gewährleisten, dass der Inhalt der festen Pulverform im Waschgang tatsächlich auch in der gewünschten Menge freigesetzt wird. Andererseits darf sich das Hüllmaterial aber nicht in der kontinuierlichen wässrigen Phase der zu  
15 verkapselnden Öl-in-Wasser-Emulsion lösen.

Aus den bekannten Mängeln des Standes der Technik hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, eine feste, redispergierbare Emulsion, bestehend aus einer Öl-  
20 in-Wasser-Emulsions-Komponente bereitzustellen, mit der es möglich wird, Wäschepflegemittel und typischerweise Weichspüler in einer Darreichungsform anzubieten, die zum einen auf überflüssige, nicht aktive Komponenten, wie Wasser, Dispergierhilfsmittel und Stabilisatoren,  
25 verzichtet, zum anderen die Handhabung derartiger Emulsionen aber erleichtert, da sie bspw. wie die anderen Waschzusätze auch als Pulver dosiert werden können und dabei zudem einen möglichst hohen Anteil der aktiven Substanz enthält.

30

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einer festen, redispergierbaren Emulsion, bestehend aus einer Öl-in-Wasser-Emulsions-Komponente, die in einer durch mehrwertige

Metallionen stabilisierten Hülle verkapselt ist, die wasserunlöslich ist und durch Abgabe der Metallionen wasserlöslich wird.

5 Überraschend hat sich gezeigt, dass nicht nur die Aufgabenstellung erfüllt wurde, indem mechanisch stabile Partikel bereitgestellt werden, die in Wasser unlöslich sind, sondern dass eine Darreichungsform erhalten wurde, deren Hülle sich insbesondere in den üblichen Waschmedien  
10 unter solchen Bedingungen auflöst, dass die Emulsion der Öl-Komponente trotz des äußerst geringen Wasseranteils der festen Teilchen vollständig wiederhergestellt wird. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass eine sehr hohe Beladung des Produktes (bis weit über 75 %) mit den jeweils aktiven  
15 Substanzen erreicht werden kann, was nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch äußerst vorteilhaft ist. Als ökologisch positiv hat sich ebenfalls herausgestellt, dass Hüllmaterialien eingesetzt werden können, die auf biologisch abbaubaren Substanzen natürlichen Ursprungs  
20 beruhen, wodurch die Umweltbelastung, bspw. durch Waschablaugen, weiter reduziert werden kann.

Ausgehend vom bisher bekannten Stand der Technik, der insbesondere bei den Wäschepflegemitteln große Nachteile  
25 aufwies, war die Summe der festgestellten Vorteile so nicht zu erwarten.

Es hat sich insbesondere eine feste Emulsion gemäß vorliegender Erfindung als vorteilhaft herausgestellt, bei  
30 der es sich bei der Emulsions-Komponente um eine wäschepflegende Komponente und vorzugsweise um einen Weichspüler handelt. Möglich ist aber auch ein Faserschutzadditiv, ein Duftstoff, ein Haarfärbemittel, ein

Haarkonditioniermittel oder ein Mittel zur Haarbleichung oder -formgebung.

5 Bezüglich des Hüllmaterials haben sich Polysaccharide als sehr vorteilhaft herausgestellt, und zwar vor allem solche, die über Säuregruppen in freier oder Salzform verfügen. Hier sind insbesondere Alginat oder Pektine und besonders bevorzugt Alginsäure, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumalginat, ein niedrig verestertes oder amidiertes 10 Pektin, Carrageenane oder Mischungen daraus zu bevorzugen. Grundsätzlich geeignet sind jedoch alle wasserlöslichen Polymere, die unter Gelbildung reversibel mit mehrwertigen Metallionen reagieren.

15 Wie bereits angedeutet, entwickelt die erfindungsgemäße, feste, redispergierbare Emulsion ihre Vorteile insbesondere dann, wenn es sich beim Hüllmaterial um biologisch abbaubare Polysaccharide handelt, was die vorliegende Erfindung ebenfalls berücksichtigt.

20

Ein erfindungswesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, dass die Hülle der Emulsionskomponente durch mehrwertige Metallionen stabilisiert ist, wodurch nicht nur die Hülle, sondern auch die gesamte 25 Emulsion wasserunlöslich ist. Als geeignete mehrwertige Metallionen sieht die vorliegende Erfindung mindestens ein Metallion der Reihe  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , und  $\text{Zn}^{2+}$  vor. Diese Metallionen liegen zunächst stabil in der Hülle vor und werden erst im wässrigen Medium und in Gegenwart von 30 geeigneten Verbindungen, die in der Lage sind, mehrwertige Metallionen zu binden, aus der Hülle gelöst. Im Falle von Waschlaugen kann dies durch Komponenten geschehen, die im Waschmittel vorliegen. Typischerweise kann es sich dabei um

Wasserenthärter, wie Zeolithe, EDTA und deren Salze, Polyphosphate, Pyrophosphate, Carboxymethyloxysuccinate, Polyacrylate, Citrate oder Nitrilotriacetate handeln.

- 5 Die vorliegende Erfindung sieht auch vor, dass der Anteil der Öl-Komponente in der festen, redispergierbaren Emulsion mindestens 30 Gew.-% beträgt, wobei Anteile > 50 Gew.-% und insbesondere > 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtemulsion, als bevorzugt gelten.

10

Neben der festen, redispergierbaren Emulsion selbst umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zu deren Herstellung. Dabei wird im Verfahrensschritt a) die Öl-Komponente zunächst in Wasser emulgiert, was gegebenenfalls  
15 in Gegenwart eines geeigneten Emulgators geschehen kann. Anschließend wird in Verfahrensschritt b) die Emulsion aus Verfahrensschritt a) mit einer Lösung des Hüllmaterials in Wasser vermischt. Dann wird in Verfahrensschritt c) die aus Verfahrensschritt b) erhaltene Mischung in eine Lösung  
20 eingebracht, die die mehrwertigen Metallionen enthält.

Alternativ kann auch in Verfahrensschritt a) eine Lösung des Hüllmaterials in Wasser hergestellt werden, anschließend in Verfahrensschritt b) die Öl-Komponente in  
25 der Lösung aus Verfahrensschritt a) emulgiert werden, gegebenenfalls unter Zugabe eines geeigneten Emulgators, und schließlich in Verfahrensschritt c) die Emulsion aus Verfahrensschritt b) in eine mehrwertige Metallionen enthaltende Fällungslösung eingebracht werden.

30

Ebenfalls möglich ist ein Verfahren, bei dem in Verfahrensschritt a) eine Emulsion der Öl-Komponente in Wasser, gegebenenfalls unter Verwendung eines Emulgators, hergestellt wird, in Verfahrensschritt b) das Hüllmaterial  
5 in der Emulsion aus Verfahrensschritt a) gelöst wird, und wiederum in Verfahrensschritt c) die in Verfahrensschritt b) erhaltene Lösung in die Fällungslösung eingebracht wird, die mehrwertige Metallionen enthält.

10 Auf diese Weise wird die Emulsion in einem durch Einlagerung mehrwertiger Metallionen stabilisierten Hüllmaterial, das in Wasser unlöslich ist, verkapselt.

Vorzugsweise werden im Verfahrensschritt c) als  
15 Fällungslösungen Lösungen zwei- oder dreiwertiger Metallsalze in Wasser oder in Alkohol/Wasser-Gemischen eingesetzt. Besonders geeignet sind Lösungen von Erdalkalimetallsalzen in Wasser/Isopropanol-Gemischen.

20 Falls der Verfahrensschritt a) in Gegenwart eines Emulgators durchgeführt werden soll, kann erfindungsgemäß auf Polysaccharide zurückgegriffen werden, die gegebenenfalls chemisch modifiziert sein können. Besonders geeignet sind in diesem Fall Hydrokolloide.

25

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich darin, dass die Größe der Partikel durch die geeignete Wahl des zum Eintropfen in die Fällungslösung verwendeten Verfahrens über einen relativ großen Bereich variiert  
30 werden kann. Über die Partikelgröße kann zusätzlich auch die Auflösungsgeschwindigkeit kontrolliert werden. Die

Erzeugung der Tropfen ist an kein bestimmtes Verfahren gebunden, weshalb geeignete Methoden aus dem Stand der Technik, wie sie die Zerstäubung durch einen Luftstrom, ein angeregter Strahlzerfall durch Vibrationsanregung oder so  
5 genannte Jet-Cutter darstellen, je nach Eignung herangezogen werden können.

Die so aus Verfahrensschritt c) erhaltenen Partikel können aus der Fällungslösung durch die bekannten Verfahren zur  
10 fest/flüssig-Trennung abgetrennt werden. Stellvertretend sei hier die Filtration genannt, die gegebenenfalls mit Hilfe von Über- oder Unterdruck durchgeführt werden kann, aber auch die Sedimentation oder Zentrifugation. Gegebenenfalls kann der abgetrennte Feststoff vor der  
15 Trocknung gewaschen werden, wofür üblicherweise Wasser, Alkohole oder geeignete Gemische daraus zum Einsatz kommen. Möglich ist aber auch der Zusatz von Substanzen zur Waschlösung, die ein Zusammenkleben der Teilchen vermeiden. Hierfür kommen z. B. oberflächenaktive Substanzen wie  
20 Phospholipide, Tenside, Polysorbate oder Ähnliches, aber auch unlösliche Trennmittel wie z. B. Kieselsäuren in Frage. Für die Trocknung des Produktes kann auf die üblichen Verfahren und Vorrichtungen zurückgegriffen werden, wobei Kontakt- oder Wirbelschichttrockner zu  
25 bevorzugen sind, da in jedem Falle der geringen mechanischen Stabilität der erhaltenen Partikel im noch feuchten Zustand Rechnung zu tragen ist.

Schließlich umfasst die vorliegende Erfindung auch noch die  
30 Verwendung der festen, redispergierbaren Emulsion in Wäschepflegemitteln. In diesem Zusammenhang kann es vorteilhaft sein, wenn diese Pflegemittel mit Komponenten kombiniert werden, die in der Lage sind, in flüssiger Umgebung Metallionen zu binden. Hier seien insbesondere

Komplexierungsmittel wie Polyphosphate, Zeolithe und sonstige Wasserenthärter genannt, die als sog. „builder“ ohnehin in den meisten Fällen übliche Bestandteile von Waschpulvern darstellen. Auf diese Weise kann die

5 Freisetzung der im Hüllmaterial stabilisierten mehrwertigen Metallionen in einer wässrigen Umgebung unterstützt werden. Für Waschlaugen bedeutet dies, dass die Komponenten eines handelsüblichen Waschpulvers, welches beispielsweise mit der erfindungsgemäßen, festen, redispergierbaren Emulsion

10 vermischt worden ist, dazu beitragen, die in der Hülle der festen Emulsion festgelegten mehrwertigen Metallionen freizusetzen, wodurch die Hülle selbst wasserlöslich wird und so zeit- und mediumabhängig die zunächst verkapselte Emulsionskomponente in das wässrige Medium abgegeben wird.

15 Handelt es sich bei der Emulsionskomponente um einen Weichspüler, kann er dort seine gewünschte Wirkung an den Textilfaser entfalten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es mit der

20 vorliegenden Erfindung möglich wird, insbesondere Weichspüleremulsionen, die bislang lediglich als Flüssigformulierungen bereit standen, nun in fester Pulverform zur Verfügung zu stellen. Auf diese Weise können die Weichspüler selbst besser gelagert, dosiert und

25 gegebenenfalls mit pulverförmigen Waschmitteln formuliert werden. Zusätzlich kann durch den Wegfall der sonst üblicherweise benötigten nicht aktiven Komponenten die ökologische Bilanz deutlich verbessert werden.

30 Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Vorteile der vorliegenden Erfindung.

## Beispiele

## Beispiel 1

10 g eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans wurden  
5 in 90 ml einer 2 %igen Guarlösung emulgiert. Die Emulsion  
wurde mit dem gleichen Volumen einer 1 %igen Lösung von  
Natriumalginat in Wasser versetzt. Das Gemisch wurde  
anschließend in eine 0,1 M Lösung von  $\text{CaCl}_2$  in 50 %  
Isopropanol getropft, die erstarrten Gelkugeln durch  
10 Filtration abgetrennt und dann in einem  
Wirbelschichttrockner bei 100 °C bis zu einer Restfeuchte  
von 2 Gew.-% getrocknet. Das erhaltene grobe Pulver zeigte  
in destilliertem Wasser über einen Zeitraum von mehreren  
Stunden keine Veränderung, löste sich jedoch in 0,1 M EDTA-  
15 Lösung rasch unter vollständiger Rückbildung der Emulsion  
auf.

## Beispiel 2

10 g eines Orangenöls wurden in 90 ml einer 2 %igen Gummi  
20 Arabicum Lösung emulgiert. Die Emulsion wurde mit dem  
gleichen Volumen einer 1 %igen Lösung von Natriumalginat in  
Wasser versetzt. Anschließend wurde das Gemisch in eine  
0,1 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung getropft, die erstarrten Gelkugeln durch  
Filtration abgetrennt und in einem Wirbelschichttrockner  
25 bei 60 °C bis zu einem Wassergehalt von 2 Gew.-%  
getrocknet. Das erhaltene grobe Pulver ist in Wasser  
unlöslich, es löst sich jedoch in 0,1 M EDTA-Lösung rasch  
auf, wobei eine trübe Emulsion entsteht.

## Patentansprüche

1. Feste, redispergierbare Emulsion, bestehend aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion einer wäschepflegenden Komponente, die in einer durch mehrwertige Metallionen stabilisierten Hülle aus einem Hüllmaterial verkapselt ist, die wasserunlöslich ist und durch Abgabe der Metallionen wasserlöslich wird.  
5
2. Feste Emulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wäschepflegenden Komponente um einen Weichspüler handelt.  
10
3. Feste Emulsion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Hüllmaterial um mindestens ein Polysaccharid, insbesondere ein Säuregruppen in freier oder Salzform enthaltendes Polysaccharid, handelt.  
15
4. Feste Emulsion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid ausgewählt ist aus der Reihe Alginate, Pektine und Carrageenane, vorzugsweise aus Alginsäure, Natriumalginat, Kaliumalginat oder Ammoniumalginat, niedrig verestertem oder amidiertem Pektin,  $\kappa$ -Carrageenan oder Mischungen daraus.  
20
5. Feste Emulsion nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet,  
25
- 30

dass das Polysaccharid biologisch abbaubar ist.

6. Feste Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Hülle als mehrwertiges Metallion  
mindestens eines aus der Reihe  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  enthält.
7. Feste Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass der Anteil der wäschepflegenden Komponente  
mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als  
50 Gew.-% und insbesondere mehr als 75 Gew.-%,  
bezogen auf die Gesamtemulsion, beträgt.  
15
8. Verfahren zur Herstellung einer festen,  
redispergierbaren Emulsion nach einem der Ansprüche  
1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass
- a) die wäschepflegende Komponente zunächst,  
optional in Gegenwart eines Emulgators, in  
Wasser emulgiert wird, anschließend
- b) die Emulsion aus Verfahrensschritt a) mit  
25 einer Lösung des Hüllmaterials in Wasser  
vermischt wird oder das Hüllmaterial in der  
Emulsion aus Verfahrensschritt a) gelöst wird,  
und dann
- c) die Mischung aus Verfahrensschritt b) in eine  
30 die mehrwertigen Metallionen enthaltende  
Lösung eingebracht wird.

9. Verfahren zur Herstellung einer festen, redispergierbaren Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- a) das Hüllmaterial in Wasser gelöst wird, anschließend
- b) in der Lösung aus Verfahrensschritt a) die wäschepflegende Komponente, optional in Gegenwart eines Emulgators, emulgiert wird und dann
- 10
- c) die aus Verfahrensschritt b) erhaltene Emulsion in eine Fällungslösung eingebracht wird, die mehrwertige Metallionen enthält.
- 15
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Fällungslösung in Verfahrensschritt c) Lösungen zwei- oder dreiwertiger Metallsalze in Wasser oder Alkohol/Wasser-Gemischen eingesetzt werden, vorzugsweise Lösungen von Erdalkalimetallsalzen und besonders bevorzugt Calciumchlorid in Wasser/Isopropanol-Gemischen.
- 20
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Emulgator ein Polysaccharid, das optional chemisch modifiziert sein kann, und vorzugsweise ein Hydrokolloid verwendet wird.
- 25
- 30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Verfahrensschritt c) erhaltenen

Partikel abgetrennt, optional gewaschen und getrocknet werden, insbesondere in einem Kontakt- oder Wirbelschichttrockner.

- 5        13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in einem Kontakttrockner oder  
Wirbelschichttrockner getrocknet wird.
- 10       14. Verwendung der festen, redispergierbaren Emulsion  
nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in  
Wäschepflegemitteln.
- 15       15. Verwendung nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Wäschepflegemittel eine die Metallionen  
bindende Komponente enthält.
- 20       16. Verwendung nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Metallionen bindende Komponente ausgewählt  
ist aus Zeolithen, EDTA und dessen Salzen,  
Polyphosphaten, Pyrophosphaten,  
25       Carboxymethyloxysuccinaten, Polyacrylaten, Citraten  
und Nitrilotriacetaten.
- 30       17. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Wäschepflegemittel ein pulverförmiges  
Waschmittel ist.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2006/062019

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. B01J2/08 C11D3/37 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C11D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | US 6 036 887 A (GUERIN ET AL)<br>14 March 2000 (2000-03-14)<br>column 1, line 5 - line 43; claims;<br>examples             | 1-17                  |
| A         | US 2003/087788 A1 (GUERIN GILES ET AL)<br>8 May 2003 (2003-05-08)<br>column 3 - column 15<br>column 23 - column 30; claims | 1-17                  |
| A         | US 4 908 233 A (TAKIZAWA ET AL)<br>13 March 1990 (1990-03-13)<br>claims; examples  | 1-17                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2006

Date of mailing of the international search report

01/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2006/062019

| Patent document cited in search report |    | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|------------------|
| US 6036887                             | A  | 14-03-2000       | AT 183666 T             | 15-09-1999       |
|  |    |                  | AU 7307496 A            | 15-05-1997       |
|  |    |                  | BR 9610934 A            | 30-03-1999       |
|  |    |                  | DE 69603985 D1          | 30-09-1999       |
|  |    |                  | DE 69603985 T2          | 20-04-2000       |
|  |    |                  | EP 0874685 A1           | 04-11-1998       |
|  |    |                  | FR 2740357 A1           | 30-04-1997       |
|  |    |                  | WO 9715385 A1           | 01-05-1997       |
|  |    |                  | JP 11515051 T           | 21-12-1999       |
|  |    |                  | US 6258297 B1           | 10-07-2001       |
| -----                                  |    |                  |                         |                  |
| US 2003087788                          | A1 | 08-05-2003       | NONE                    |                  |
| -----                                  |    |                  |                         |                  |
| US 4908233                             | A  | 13-03-1990       | NONE                    |                  |
| -----                                  |    |                  |                         |                  |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/062019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. B01J2/08 C11D3/37 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
C11D B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                             | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | US 6 036 887 A (GUERIN ET AL)<br>14. März 2000 (2000-03-14)<br>Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 43; Ansprüche;<br>Beispiele           | 1-17               |
| A          | US 2003/087788 A1 (GUERIN GILES ET AL)<br>8. Mai 2003 (2003-05-08)<br>Spalte 3 - Spalte 15<br>Spalte 23 - Spalte 30; Ansprüche | 1-17               |
| A          | US 4 908 233 A (TAKIZAWA ET AL)<br>13. März 1990 (1990-03-13)<br>Ansprüche; Beispiele  | 1-17               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

|   |   |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 24. August 2006   | 01/09/2006  |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Grittern, A    |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062019

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6036887   | A                             | 14-03-2000                        | AT 183666 T 15-09-1999        |
|  |                               |                                   | AU 7307496 A 15-05-1997       |
|  |                               |                                   | BR 9610934 A 30-03-1999       |
|  |                               |                                   | DE 69603985 D1 30-09-1999     |
|  |                               |                                   | DE 69603985 T2 20-04-2000     |
|  |                               |                                   | EP 0874685 A1 04-11-1998      |
|  |                               |                                   | FR 2740357 A1 30-04-1997      |
|  |                               |                                   | WO 9715385 A1 01-05-1997      |
|  |                               |                                   | JP 11515051 T 21-12-1999      |
|  |                               |                                   | US 6258297 B1 10-07-2001      |
|  |                               |                                   | -----                         |
| US 2003087788                                      | A1                            | 08-05-2003                        | KEINE                         |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 4908233   | A                             | 13-03-1990                        | KEINE                         |
| -----  |                               |                                   |                               |