



(10) **DE 600 36 549 T3** 2011.06.01

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 196 533 B2**  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 36 549.2**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/19471**  
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 948 719.0**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/005926**  
(86) PCT-Anmeldetag: **14.07.2000**  
(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **25.01.2001**  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.04.2002**  
(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.09.2007**  
(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **24.11.2010**  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.06.2011**

(51) Int Cl.: **C11D 3/50** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**A61K 8/11** (2006.01)  
**A61Q 13/00** (2006.01)  
**A23L 1/22** (2006.01)  
**C11D 3/12** (2006.01)

**Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert**

(30) Unionspriorität:  
**144635 P**                      **20.07.1999**    **US**

(73) Patentinhaber:  
**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,  
US**

(74) Vertreter:  
**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsanstalten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**Dihora, Jiten Odhavji, Cincinnati, OH 45232, US;  
Chapman, Benjamin Edgar, Cincinnati, OH 45231,  
US**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTE VERKAPSELTE ÖLTEILCHEN**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren nach Anspruch 1.

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Es ist von Nutzen, ein Öl in einer wasserlöslichen Matrix zu verkapseln, um ein ansonsten flüssiges Material in einer Pulver-, Pasten- oder Cremeformulierung zu liefern. Verkapselte Ölteilchen werden in pulverförmigen Getränken, Nahrungsergänzungsmitteln, pharmazeutischen Zubereitungen und teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzungen sowie zur Abgabe von Düften in Einwegartikeln, wie Babywindeln oder Damenbinden, verwendet. Verkapselung kann auch die funktionellen Eigenschaften der verkapselten Öle verstärken und verlängern. Produkte, die Öle enthalten, die verkapselt worden sind, sind leichter zu verpacken und behalten ihre funktionellen Eigenschaft länger während der Lagerung, da das verkapselte Öl vor Zersetzung durch andere Inhaltsstoffe in den Zusammensetzungen sowie vor atmosphärischer Zersetzung geschützt wird. Verkapselung wird auch verwendet, um nachhaltige Freisetzung der verkapselten Öle bereitzustellen.

**[0003]** Es wird seit langem nach Verfahren und Zusammensetzungen gesucht, die effektiv und effizient Öle in ein wässriges Medium abgeben, d. h. ein hydrophobes Duftstofföl in eine wässrige Waschlösung abgeben.

**[0004]** Die Wahl des Verkapselungsverfahrens für eine spezielle Anwendung basiert auf Parametern wie erforderlicher mittlerer Teilchengröße, physikalischen/chemischen Eigenschaften sowohl des Öls als auch der Verkapselungsmatrix, gewünschtem Freisetzungsmechanismus, geplanter Größenordnung der industriellen Herstellung und den Verfahrenskosten.

**[0005]** Hydrophobes Silica ist als Ausgangsmaterial in Verkapselungsverfahren verwendet worden. US-Patent Nr. 5,500,223, an Behan et al., stellt eine ausführliche Erörterung der Verwendung von hydrophobem Silica in einem komplexen Coacervationsverfahren bereit, wobei das Silica in Wasser dispergiert wird, Wirkstoff zugegeben wird und eine pH-Anpassung von der Zugabe eines Salzes oder kationischen Tensids/Polymers zum Gelieren der kolloidalen Mischung gefolgt wird.

**[0006]** Ein anderes Verfahren zum Abgeben von Duftstoff im Waschzyklus beinhaltet das Kombinieren des Duftstoffes mit einem Emulgator und wasserlöslichem Polymer, wodurch die Mischung in Teilchen ausgebildet wird, und deren Zugabe zu einer Wäschewaschzusammensetzung, wie in US-Patent Nr. 4,209,417, Whyte, erteilt am 24. Juni 1980; US-Patent Nr. 4,339,356, Whyte, erteilt am 13. Juli 1982; und US-Patent Nr. 3,576,760, Gould et al., erteilt am 27. April 1971, beschrieben. Jedoch besteht trotz der erheblichen Arbeit auf dem Fachgebiet immer noch eine Notwendigkeit nach einem einfachen, effizienteren und effektiveren Öl-Abgabesystem, das zum Abgeben von Ölen in trockenen Zusammensetzungen verwendet werden kann.

### ZUSAMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen einer Verkapselung mit weniger an der Oberfläche vorhandenem Öl, erhöhter Verkapselungseffizienz (Erhöhung in der Menge des verkapselten Öls) und erhöhter physikalischer Stabilität des verkapselten Teilchens (minimalem zeitbedingtem Ölverlust) bereitzustellen. Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, eine erhöhte Produktausbeute aus dem Dehydrationsverfahren bereitzustellen (eine geringere Menge an Produkt, das an der Wand der Trockenkammer klebt) und die Trocknungsgeschwindigkeit des Dehydrationsverfahrens ohne zusätzlichen Energieeinsatz in das System zu erhöhen.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung erfüllt die lange bestehende Notwendigkeit nach einem einfachen, kosteneffektiven, lagerfesten Öl-Abgabesystem. Ferner weisen verkapselte ölhaltige Zusammensetzungen während der Lagerung der Zusammensetzung einen geringeren Produktgeruch auf. Die vorliegende Erfindung ergibt auch wesentliche Kosteneinsparungen im Dehydrationsverfahren.

**[0009]** Alle hier aufgeführten Prozentgehalte, Verhältnisse und Anteile sind, sofern keine anderen Angaben vorliegen, auf Gewichtsbasis. Alle angeführten Dokumente sind in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme hierin eingeschlossen.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines verkapselten Ölteilchens, wie in Anspruch 1 definiert. Solche Teilchen können zum Verstärken oder Verlängern der funktionellen Eigenschaften verkapselter Öle ausgelegt sein. Zum Beispiel können Substanzen, die natürlicherweise von flüssiger Art sind, zu einer Pulver-, Pasten oder Cremeformulierung formuliert werden, die besser für die Verpackung oder die praktische Verwendung geeignet ist, wie für eine nachhaltige Freisetzung der Zusammensetzungen.

**[0011]** Zum Herstellen des verkapselten Ölteilchens wird der hydrophobe Zusatzstoff zuerst gleichmäßig in dem ausgewählten Öl dispergiert. Die Dispersion wird dann mit dem wasserlöslichen Polymer emulgiert. Der hydrophobe Zusatzstoff zieht die Grenze zwischen dem Öl und dem Polymer/Wasser. Ein Teil des hydrophoben Zusatzstoffes bleibt in den Öltröpfchen dispergiert, und eine zusätzliche Menge umgibt und beschichtet die emulgierten mikroskopischen Öltröpfchen innerhalb der wässrigen Polymerlösung. Der hydrophobe Zusatzstoff wirkt abstoßend auf Wasser und Wasserdampf, wobei der interne Massenübergang von Wasser erhöht wird, wodurch eine schnellere Trocknung erreicht wird. Eine Teilchenaufblähung oder „Balloneffekte“ werden reduziert, da die Teilchentemperatur niedrig bleibt, was ein dichteres Teilchen ergibt. Zu viel Teilchenaufblähung führt zum Aufbrechen der Verkapselung, was zu schlechter physikalischer Stabilität führt. Wenn die zerstäubte Emulsion getrocknet wird, werden die mit dem hydrophoben Zusatzstoff beschichteten Öltröpfchen von dem verfestigten Polymer eingekapselt.

**[0012]** Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass der hydrophobe Zusatzstoff als hydrophobe Senke wirkt, die den Dampfdruck des Öls während des Trocknens verringert, so dass das Öl weniger Tendenz zeigt, zur Oberfläche der Kapsel zu wandern, wo es anschließend während des Trocknens verdampft werden könnte. Außerdem erhöht die Zugabe eines hydrophoben Zusatzstoffes die Energie, die notwendig ist, um das Öl aus dem Teilchen zu ziehen. In der Regel weist eine getrocknete Kapsel ohne direkte Zugabe eines hydrophoben Zusatzstoffes Oberflächenöl auf, das sich auf ungefähr 2,0% beläuft. Oberflächenöl wird durch Extraktion des verkapselten Teilchens mit Hexan bei 25°C und Atmosphärendruck, gefolgt von Gaschromatographie gemessen. Das Hexan extrahiert nur das Öl auf der Oberfläche des Teilchens, nicht das Öl, das innerhalb des Teilchens eingekapselt ist. Bei der direkten Zugabe eines hydrophoben Zusatzstoffes zu dem Öl vor der Emulgierung mit einem wasserlöslichen Polymer und nachfolgender Sprühtrocknung wird das Oberflächenöl des resultierenden verkapselten Ölteilchens auf unter 0,1% reduziert. Da der hydrophobe Zusatzstoff sehr wenige interne Poren aufweist, findet die Diffusion des Öls aus dem Inneren der Kapsel zu dem Äußeren der Kapsel gezwungenermaßen um die festen Zusatzstoffteilchen herum statt. Dies verbessert die physikalische Stabilität der Teilchen. Verbesserte physikalische Stabilität betrifft weniger Ölverlust im Zeitverlauf aus dem verkapselten Ölteilchen.

**[0013]** Weniger Oberflächenöl kann durch Zugabe von hydrophoben Zusatzstoffen, die entweder als Ölad-sorptions- oder -absorptionsmittel wirken, erreicht werden. Ölad-sorptionsmittel heften das Öl an die Oberfläche des hydrophoben Zusatzstoffes zu binden, während Ölad-sorptionsmittel wirken, indem sie das Öl, etwa wie ein Schwamm, in das Zusatzstoffteilchen ziehen. Vorteile verbesserter physikalischer Stabilität und Dehydratation werden am besten durch die Zugabe hydrophober Zusatzstoffe erreicht, die primär Ölad-sorptionsmittel sind und sehr geringe interne Porosität haben. Außerdem bieten hydrophobe Zusatzstoffe, die Adsorptionsmittel sind, den Vorteil von weniger Oberflächenöl. Ab hier wird nicht zwischen Zusatzstoffen unterschieden, die Ölad-sorptionsmittel oder -absorptionsmittel sind; jedoch werden hydrophobe Zusatzstoffe, die Ölad-sorptionsmittel sind, bevorzugt.

## Öl

**[0014]** Das mit der vorliegenden Erfindung verkapselte Öl kann jedes Öl sein, das ein Duftstoff zum Gebrauch in einer Detergenzzusammensetzung ist, die zwischen ungefähr 10°C und 90°C eine Flüssigkeit ist. Bei Verwendung in Wäschewaschmittelzusammensetzungen sind die bevorzugten Öle Duftstoffe. Einige geeignete Duftstofföle sind in der gleichzeitig anhängigen PCT-Anmeldung Eingangsnr. WO99/00687 und PCT-Anmeldung Eingangsnr. WO99/01028 beschrieben.

## Hydrophobe Zusatzstoffe

**[0015]** Hydrophobe Zusatzstoffe für die Zugabe zu dem Öl, um Dehydratationsvorteile und verbesserte Mikroverkapselungsqualität zu erreichen, sind wasserunlöslich, können in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% des Öls gut in dem Öl dispergiert werden, haben eine geringe interne Porosität (Hohlraumvolumen) und einen hohen spezifischen Oberflächenbereich (die maximale Ölad-sorption tritt an der Oberfläche auf).

Um eine adäquate Dispersion des hydrophoben Zusatzstoffes in dem Öl zu erreichen, ist es notwendig, dass der ausgewählte hydrophobe Zusatzstoff auch funktionelle Gruppen enthält, die zu Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen des ausgewählten Öls in der Lage sind. Wenn zum Beispiel das für die Verkapselung ausgewählte Öl funktionelle Gruppen wie Alkohol-, Nitril-, Ester-, Keton-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen enthält, dann sollte der ausgewählte hydrophobe Zusatzstoff auch ähnliche Gruppen enthalten. Wenn das ausgewählte Öl zum Großteil aus Kohlenwasserstoffen besteht, dann sollte der hydrophobe Zusatzstoff auch eine Kohlenwasserstoffmenge enthalten, um die Dispersion des Zusatzstoffes in dem Öl zu ermöglichen. Außerdem haben die hydrophoben Zusatzstoffe eine Teilchengröße von weniger als 1 Mikrometer, am meisten bevorzugt weniger als 0,1 Mikrometer. Hydrophobe Silicas, die zum erfindungsgemäßen Gebrauch ideal sind, sind von Flammenhydrolyse abgeleitet. Die Silanoloberfläche wird mit verschiedenen Substituenten derivatisiert, die das Silica dann hydrophob machen. Zu Beispielen für Reaktionspartner, die zum Derivatisieren der Silica-Oberfläche verwendet werden, gehören, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Halogensilane, Alkoxysilane, Silazane, Siloxane usw. Bei den amorphen hydrophoben Silicas sind  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder statistisch angeordnet, sie weisen Nahordnung auf und bilden unregelmäßige Ketten. Sie haben ein besseres Dispersionsvermögen als ihre hydrophilen Entsprechungen, teilweise aufgrund ihrer geringeren Netzwerkstruktur. Zusätzlich zur Derivatisierung mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen können die hydrophoben Silicas auch mit Aluminiumverbindungen legiert oder mit Aluminiumoxiden zum Gebrauch mit den Ölen in dem Dehydratationsverfahren gemischt werden. Vorzugsweise haben die Teilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als ungefähr 100 Nanometern und sind in der Regel im Bereich von ungefähr 7 bis 40 Nanometer. Die Teilchen haben eine große spezifische Oberfläche im Bereich von 50 bis 380  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**[0016]** Ein geeignetes hydrophobes Silica, Aerosil R974, hergestellt von Degussa, wird durch Methylieren der Silanolgruppen von pyrogener Kieselsäure mit Dimethyldichlorsilan hydrophob gemacht. Es hat eine Teilchengröße zwischen 7 und 16 Nanometer. Ungefähr 70 Gew.-% der Silanolgruppen der Oberfläche werden derivatisiert, und die durchschnittliche Teilchengröße ist 16 Nanometer. Zusätzlich zur Abstoßung von Wasser unterscheiden sich hydrophobe Silicas von hydrophilen Silicas durch das Aufweisen von reduzierter Wasserdampfabsorption und einer reduzierten Silanolgruppendichte.

**[0017]** Die Dispergierbarkeit von Aerosil R974 in verschiedenen Duftstofföl-Rohmaterialien, die wichtige funktionelle Gruppen darstellen, ist nachstehend veranschaulicht. Die Konzentration von Silica in jedem Material betrug ungefähr 0,2 Gew.-%. Tabelle 2 unten zeigt die Bedeutung der Übereinstimmung der funktionellen Gruppen des hydrophoben Zusatzstoffes mit den fraktionellen Gruppen der Ölformulierung, um eine stabile Dispersion zu erzielen. Die guten Dispersionen unten sind durch die Klarheit der Lösungen (d. h. die dispergierten Teilchen sind für das bloße Auge unsichtbar) und das Fehlen eines Niederschlags zu erkennen.

Funktionalität	Duftstoffrohmaterial	Dispersionsgrad nach 24 Stunden bei 25°C
Nitril	Geranyl nitril	Sehr gute Dispersion, kein Absetzen beobachtet
	Citronellyl nitril	Sehr gute Dispersion, kein Absetzen beobachtet
Keton	Ionon-AB	Sehr gute Dispersion, kein Absetzen beobachtet
	Methylhexylketon	Sehr gute Dispersion, leichte Menge an Niederschlag beobachtet
Alkohol	Eugenol	Sehr gute Dispersion, kein Absetzen beobachtet
Ether	Paracresylmethylether	Schlechte Dispersion, Absetzen von Silica. Dispergiert bei leichtem Rühren, aber das Absetzen erfolgt schnell.
Ester	Ethyl-2-methylbutyrat	Adäquate Dispersion, etwas Absetzen beobachtet
	Hexylacetat	Adäquate Dispersion, etwas Absetzen beobachtet
	Fruten	Adäquate Dispersion, etwas Absetzen beobachtet
Aldehyd	Florhydral	Schlechte Dispersion, viskoses Gel von Silica.
	Hexylzimtaldehyd	Schlechte Dispersion, viskoses Gel von Silica.
Kohlenwasserstoff	Habanolid 100%	Schlechte Dispersion (Silica aufgrund hoher Ölviskosität etwas dispergiert; jedoch große Teilchen dispergiert).

**[0018]** Tabelle 3 veranschaulicht die Notwendigkeit, dass das Öl zu mindestens 10 Gew.-% funktionelle Gruppen mit dem hydrophoben Zusatzstoff gemeinsam hat, um eine adäquate Dispersion bereitzustellen und die Vorteile der vorliegenden Erfindung zu erreichen. Diese Ergebnisse wurden durch Kombinieren eines Öls mit einer Mischung von funktionellen Gruppen, von denen die meisten wenig oder keine Fähigkeit zum Dispergieren des Silica aufweisen, mit einem kleinen Prozentsatz einer funktionellen Gruppe mit einer Affinität für den hydrophoben Zusatzstoff erreicht. Die Daten zeigen, dass die minimale Konzentration einer gemeinsamen funktionellen Gruppe zum Gewährleisten einer guten Dispersion ungefähr 10% beträgt.

Tabelle 3.

Beschreibung	Zusammensetzung	Dispersionsgrad nach 24 Stunden bei 25°C
Probe 1 (Kohlenwasserstoff + Keton)	Habanolid 90 Gew.-% Ionon-AB 10 Gew.-%	Sehr gute Dispersion
Probe 2 (Aldehyd + Keton)	Hexylzimtaldehyd 90 Gew.-% Ionon-AB 10 Gew.-%	0,05 Gew.-% gute Dispersion, Erhöhung auf 0,2 Gew.-% führt zu Ausfällung.

**[0019]** Die optimale Menge an hydrophobem Zusatzstoff, der zum Erreichen der Vorteile der vorliegenden Erfindung notwendig ist, ist eine Funktion des für die Verkapselung ausgewählten Öls. Die optimale Konzentration hängt auch von der Verkapselungsmatrix, dem Verhältnis von Verkapselungsmatrix zu Öl in dem fertigen granulösen Produkt, der Vollständigkeit der Dispersion des hydrophobe Zusatzstoffes in dem Öl und den Betriebsbedingungen während der Dehydratation ab. Die Zugabe von Silicamengen von über 10% beeinträchtigt die physikalische Stabilität der verkapselten Ölteilchen. Bei Verwendung sehr hoher Konzentrationen von Silica (mehr als 10 Gew.-% des Öls) wird das überschüssige Silica als Agglomerat an der Außenseite des verkapselten Ölteilchens angelagert, was zu unerwünschten Nutzen für Verkapselungen, die zur gesteuerten Abgabe verwendet werden sollen, führt. Die hohe Hydrophobie des Zusatzstoffes fördert die Diffusion des verkapselten Öls aus dem Inneren des Teilchens zum Äußeren, wodurch die allgemeine physikalische Stabilität der Kapsel verringert wird. Wenn das Öl ein Duftstoff zum Gebrauch in einer Waschmittelzusammensetzung ist, beträgt die Konzentration von hydrophobem Zusatzstoff 3 Gew.-% des Öls oder weniger, mehr bevorzugt von ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 1 Gew.-% des Öls und am meisten bevorzugt von ungefähr 0,5 Gew.-% bis ungefähr 1 Gew.-% des Öls.

**[0020]** Um die gewünschten Vorteile, wie hierin beschrieben, zu erreichen, müssen das Öl und der hydrophobe Zusatzstoff eine Dispersion bilden. Wenn keine Dispersion gebildet wird, fällt der Zusatzstoff einfach aus dem Öl aus und keiner der beschriebenen Vorteile wird erzielt. Um zu bestimmen, ob eine Dispersion gebildet wird, werden Proben des ausgewählten Öls und des hydrophoben Zusatzstoffes in verschiedenen Konzentrationen von hydrophobem Zusatzstoff (vorzugsweise 0 Gew.-%–1,0 Gew.-%, ansteigend um 0,1 Gew.-%) hergestellt. Die Proben werden gut gemischt und zum Absetzen für einen Zeitraum von 24 Stunden bei 5°C über dem Festpunkt des Öls stehen gelassen. Die Proben werden qualitativ in der Reihenfolge ansteigender Konzentrationen von hydrophobem Zusatzstoff erfasst, wobei bei der niedrigsten notierten Konzentration ein fester Niederschlag vorhanden ist. Die nächsthöhere Konzentration, bei der zuerst ein Niederschlag beobachtet wurde, wird für den Gebrauch ausgewählt. Anhand von Dichtemessungen wird bestätigt, dass der hydrophobe Zusatzstoff in dem Öl dispergiert ist. Ein Anstieg in der Dichte zeigt an, dass der hydrophobe Zusatzstoff in dem Öl dispergiert ist. Alternativ können auch spektrophotometrische Studien der Extinktion oder prozentualen Durchlässigkeit verwendet werden, um eine kolloidale Dispersion des hydrophoben Zusatzstoffes in dem Öl zu bestätigen.

**[0021]** Aus diesen Daten wird die optimale Konzentration von hydrophobem Zusatzstoff durch Durchführen von Pilotrocknertests bestimmt. Öl-in-Wasser-Emulsionen von Öl und wasserlöslichem Polymer mit verschiedenen Konzentrationen von hydrophobem Zusatzstoff, der zur Ölphase gegeben wird, werden hergestellt, wobei sichergestellt wird, dass die zugeführten Feststoffe in allen Lösungen konstant gehalten werden. Die Emulsionen werden mit irgendeinem der hierin offenbarten Trocknungsverfahren dehydratisiert. Produktausbeute, Geschwindigkeit der Trocknung der Emulsion und Menge an Trocknerkammerbeschichtung werden jeweils aufgezeichnet. Dann werden die Proben auf gesamtes verkapseltes Öl analysiert. Dies wird erreicht, indem die Teilchen zuerst in Hexan dispergiert werden, um das Oberflächenöl zu extrahieren, gefolgt von separater Extraktion mit Methanol, um das verkapselte Öl zu extrahieren. Der Methanolextrakt wird mit einem Gaschromatographen analysiert. Mit der Verwendung von grafischer Darstellung der gesammelten Daten werden die Daten analysiert, um die Konzentration von hydrophobem Zusatzstoff zu bestimmen, die die optimale Produkt-

ausbeute und Geschwindigkeit der Emulsionstrocknung, die minimale Menge an Produkt, das an der Wand der Trocknungskammer klebt, das minimale Oberflächenöl der Verkapselung und die maximale physikalische Stabilität der Verkapselung bereitstellt.

#### Wasserlösliches Polymer

**[0022]** Wasserlösliche Polymere, die zum Gebrauch als Verkapselungsmaterialien geeignet sind, sollten eine hohe Wasserlöslichkeit, effektive Ölemulgierung und Filmbildungseigenschaften und effiziente Trocknungseigenschaften aufweisen. Zu geeigneten Materialien, die zum Verkapseln von Ölen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, gehören:

1. Kohlenhydrate (Stärke, Maltodextrin, Maissirup-Feststoffe, Cyclodextrine, modifizierte Stärke oder Kombinationen/Mischungen von diesen)
2. Celluloseester und -ether (Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose)
3. Gummistoffe (Akaziengummi, Agar-Agar, Natriumalginat)
5. Proteine (Gelatine, Sojaprotein, Molkenprotein)

**[0023]** Modifizierte Stärke ist bevorzugt. Modifizierte Stärken können aus Rohstärke, vorgelatinierter Stärke, modifizierter Stärke, die aus Knollen, Hülsenfrüchten, Cerealien und Getreide abgeleitet ist, zum Beispiel Maisstärke, Weizenstärke, Reisstärke, wachstiger Maisstärke, Haferstärke, Cassavastärke, wachstiger Gerste, wachstiger Reisstärke, Süßreisstärke, wachsiger Maisstärke, Kartoffelstärke, Tapiokastärke, Haferstärke, Cassavastärke und Mischungen davon, hergestellt werden. Modifizierte Stärken schließen hydrolysierte Stärke, säurehydrolysierte Stärke, Stärkeester von langkettigen Kohlenwasserstoffen, Stärkeacetate, Stärkeoctenylsuccinat und Mischungen davon ein.

**[0024]** Erfindungsgemäß werden mikroporöse Rohstärkegranalien teilweise mit alpha-Amylase und/oder Glucoamylase hydrolysiert und wahlweise chemisch behandelt, um Strukturintegrität und Oberflächeneigenschaften zu modifizieren. Die amylysebehandelten Granalien haben zahlreiche Poren, die von der Granalienoberfläche zu dem Granalieninneren führen, was den behandelten Granalien bei mikroskopischer Untersuchung ein schwammartiges Aussehen verleiht. Substanzen können problemlos in die poröse granulöse Stärkematrix absorbiert werden.

**[0025]** Der Begriff „hydrolysierte Stärke“ bezieht sich auf Oligosaccharid-Materialien, die in der Regel durch saure und/oder enzymatische Hydrolyse von Stärken, vorzugsweise Kornstärke, erhalten werden. Geeignete hydrolysierte Stärken schließen Maltodextrine und Feststoffe aus Maissirup ein. Die hydrolysierten Stärken haben Dextroseäquivalent-Werte (DE-Werte) von ungefähr 10 bis ungefähr 36 DE. Der DE-Wert ist eine Maßeinheit für die Reduktionsäquivalenz der hydrolysierten Stärke in Bezug auf Dextrose und wird in Prozent (auf Trockenbasis) ausgedrückt. Je höher der DE-Wert, desto mehr reduzierende Zucker sind vorhanden. Ein Verfahren zur Bestimmung von DE-Werten ist in Standard Analytical Methods of the Member Companies of Corn Industries Research Foundation, 6. Ausgabe, Corn Refineries Association, Inc. Washington, DC 1980, D-52 zu finden.

**[0026]** Stärkeester mit einem Substitutionsgrad im Bereich von ungefähr 0,01% bis ungefähr 10,0% sind geeignet. Der Kohlenwasserstoffteil des modifizierenden Esters sollte von einer C<sub>5</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenstoffkette sein. Vorzugsweise können mit Octenylsuccinat (OSAN) substituierte wachstige Maisstärken verschiedener Arten, wie 1) wachstige Stärke: säurehydrolysiert und mit OSAN substituiert, 2) Mischung von Maissirupfeststoffen: Wachsstärke, mit OSAN substituiert und dextriniert, 3) Wachsstärke: mit OSAN substituiert und dextriniert, 4) eine Mischung von Maissirupfeststoffen oder Maltodextrinen mit Wachsstärke: säurehydrolysiert und mit OSAN substituiert und anschließend gekocht und sprühgetrocknet, 5) Wachsstärke: säurehydrolysiert und mit OSAN substituiert, anschließend gekocht und sprühgetrocknet, und 6) die hohen und niedrigen Viskositäten der obigen Modifikationen (auf der Basis des Grads der Säurebehandlung) in der vorliegenden Erfindung ebenfalls verwendet werden.

**[0027]** Modifizierte Stärken mit emulgierender und emulsionsstabilisierender Fähigkeit, wie Stärkeoctenylsuccinate, besitzen die Fähigkeit, die Öltröpfchen aufgrund des hydrophoben Charakters des stärkewodifizierenden Mittels in der Emulsion einzuschließen. Das Öl bleibt in der modifizierten Stärke eingefangen, bis das Teilchen in einer wässrigen Lösung, wie einer Waschlösung für ein Waschmittel oder ein Getränk, aufgrund thermodynamischer Faktoren gelöst wird, d. h. hydrophobe Wechselwirkungen und Stabilisation der Emulsion aufgrund sterischer Hinderung. Die spezielle wässrige Lösung hängt vom Endgebrauch der Verkapselungen ab.

## Verfahren

**[0028]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen des vorstehend beschriebenen verkapselten Ölteilchens, wobei das Verfahren die Schritte des Dispergierens einer wirksamen Menge eines hydrophoben Zusatzstoffes in ein Öl, des Emulgierens der Dispersion mit einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Polymers, des Zerstäubens der Emulsion und des Dehydratisierens der zerstäubten Emulsion, um ein verkapseltes Ölteilchen zu bilden, umfasst.

**[0029]** Diese Erfindung zeigt neuartige Herstellungsvorteile, resultierend aus der Verwendung eines hydrophoben Zusatzstoffes in einer Öl-in-Wasser-Emulsionsformulierung, die anschließend dehydratisiert wird, um ein teilchenförmiges Produkt herzustellen. Die direkte Zugabe eines hydrophoben Zusatzstoffes zu einem zu verkapselnden Öl verbessert nicht nur die Verkapselungsqualität, sie bietet auch erhebliche Verfahrenskostenersparnisse durch Erhöhung der Trocknungseffizienz (reduziert den Energieeinsatz) und erhöhte Produktausbeute (größere Menge an gesammeltem Produkt, minimale Menge an Produkt, das die Trockenkammer beschichtet) und Reduzieren von Ölverlust in der Trocknungseinheit.

**[0030]** Diese Verbesserungen sind für Dehydratationsverfahren anwendbar, wie Rotationstrocknung, Horizontal-Rotationsvakuumtrocknung, Trommeltrocknung, Fließbettrocknung, Mikrowellentrocknung, dielektrische Trocknung, Wirbelstoßtrocknung, Pralltrocknung, Stromtrocknung oder Heißdampftrocknung und besonders Sprühtrocknung.

**[0031]** Sprühtrocknung ist laut Definition die Umwandlung eines Einsatzstoffes von einem flüssigen Zustand (Emulsion, Dispersion oder Paste) zu einer getrockneten Teilchenform, erreicht durch Sprühen des flüssigen Einsatzstoffes in ein heißes Trocknungsmedium. Es ist ein kontinuierliches oder Chargenverfahren, bestehend aus mehreren Umwandlungen, einschließlich Zerstäubung, Spray-Luft-Mischung, Verdampfung und Produkttrennung. Mittels Druck, Zentrifuge und pneumatisch sind übliche Zerstäubungstechniken.

**[0032]** Die Herstellung der zu dehydratisierenden Emulsion ist ein erster Schritt bei der Verkapselung durch Sprühtrocknung. Eine Öl-in-Wasser-Emulsion wird so hergestellt, dass die Öltröpfchengröße weniger als 5 Mikrometer, vorzugsweise weniger als 1 Mikrometer, am meisten bevorzugt weniger als 0,5 Mikrometer beträgt. Die kleine Tröpfchengröße führt zu verbesserter Stabilität und weniger Öl auf der Oberfläche des Teilchens. Die Emulsion wird durch Zerstäubung in Tröpfchen umgewandelt. Bei Zerstäubung des flüssigen Einsatzstoffes berührt heiße Luft, die im Gegenstrom oder Gleichstrom strömt, die zerstäubten Teilchen und verdampft das Wasser. Bei dieser Stufe gehen flüchtige Ölmaterialien am leichtesten verloren. Massenübergangsvorgänge steuern die Geschwindigkeit der Trocknung des Tröpfchens. Bei der Bildung des Tropfens wird der Feuchtigkeitsverlust durch den Gasphasenwiderstand gesteuert (Trocknungsgeschwindigkeit mit konstanter Geschwindigkeit). Die Tropfentemperatur ist die Nasskugeltemperatur der trocknenden Luft. Beim Fortschreiten der Trocknung entwickelt sich in der Wasserkonzentration innerhalb des Teilchens ein Gradient, der die Periode sinkender Geschwindigkeit einleitet. Die Geschwindigkeit der Trocknung wird durch den Feuchtigkeitstransport innerhalb von Tröpfchen begrenzt. Sobald eine feste Kruste/Haut gebildet wurde, beginnt die Tröpfchentemperatur von der Nasskugel zu der Trockenkugel-Lufttemperatur bei ungesättigter Luft zu steigen; eine weitere Diffusion von flüchtig Öl wird durch das feste Material und gewundene Poren oder Kanäle verzögert. Bei Temperaturen, die den Siedepunkt von Wasser erreichen oder überschreiten, treten erhebliche Teilchenaufblähung oder „Balloneffekte“ auf, und Abweichungen von einer kugelförmigen Teilchenform beginnen aufzutreten.

**[0033]** Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren, das Dehydratation einsetzt, um ein teilchenförmiges Produkt herzustellen. Das teilchenförmige Produkt umfasst ein Öl, das in einem wasserlöslichen Polymer verkapselt ist. Die Erfindung erzielt eine geringere Oberflächenkonzentration des Öls (was bei Verkapselung von flüchtigen Ölmaterialien wichtig sein kann) und verbessert die Effizienz des Dehydratationsverfahrens. Eine optimale Menge eines hydrophoben Zusatzstoffes wird in dem Öl dispergiert. Die optimale Menge hängt von dem Öl und der Anwendung der Mikroverkapselung, wie vorstehend beschrieben, ab. Die Öl/Zusatzstoff-Dispersion wird mit einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Polymers emulgiert, um eine Öltröpfchengröße unter 1 Mikrometer zu erzeugen.

**[0034]** Ein geeignetes Verfahren zur Verkapselung von Öl ist durch Sprühtrocknung der Emulsion von Öl, Silica und Stärke. Zuerst wird eine Stärke in Wasser gelöst, indem die Mischung mit einem Kreiselmischer, der mit 500 U/min ungefähr 20 Minuten rotiert, gemischt wird. Die Stärke wird über Nacht für Entlüftung und vollständige Dispersion setzen gelassen, um eine wässrige Lösung der Stärke von 33 Gew.-% zu erzeugen. Alternativ kann eine vorbereitete flüssige Stärkelösung mit einer geringen Konzentration an Biozid und/oder

Entschäumer verwendet werden. Separat wird eine Dispersion von Öl und ungefähr 0,1–3,0 Gew.-% hydrophobem Silica durch leichtes Rühren der Mischung gebildet. Dies dauert weniger als 5 Minuten. Bei Erreichen einer homogenen Dispersion wird die Öl/Silica-Mischung zu dem Wirbel der Stärkelösung gegeben und mit 300 U/min für 10 Minuten gerührt.

**[0035]** Die resultierende Emulsion wird dann mit Ultraschall für 2–4 Minuten gemischt. Alternative Techniken zum Erreichen von Submikrometer-Emulsionströpfchengröße sind in der Industrie gut bekannt und können hier eingesetzt werden. Die Öltröpfchengröße ist vorzugsweise < 1 Mikrometer. Die Emulsion wird dann durch herkömmliche Sprühtrocknungsverfahren mit einer Gleichstrom- oder Gegenstromkolonne sprühgetrocknet und durch eine Schleuderscheibe mit Gleichstrom- oder Gegenstrom-Luftstrom zum Trocknen zerstäubt. Die Emulsion wird mit einer Einlasslufttemperatur von 185–200°C und einer Auslasslufttemperatur von 95–115°C getrocknet. Nach dem Trocknen wird ein Fließmittel, wie Sipernat D10, bei ungefähr 1,0% zugesetzt. Analyse des fertigen verkapselten Ölteilchens (alle % auf Gewichtsbasis):

Gesamtes Öl	49,0%
Verkapseltes Öl	48,0%
Freies/Oberflächenöl	1,0%
Stärke	48,25%
Feuchte	1,5%
Hydrophober Zusatzstoff (in Ölphase)	0,25%
Fließmittel	1,0%

**[0036]** Zu anderen bekannten Verfahren der Dehydratation zur Herstellung der Stärkeverkapselungen der vorliegenden Erfindung gehören, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Rotationstrocknung, Horizontal-Rotationsvakuumtrocknung, Trommeltrocknung, Fließbettrocknung, Mikrowellentrocknung, dielektrische Trocknung, Wirbelstoßrocknung, Pralltrocknung, Stromtrocknung, Heißdampftrocknung oder Sprühgefrierrocknung.

**[0037]** Wenn die Öle, wie hierin beschrieben, Duftstofföle sind und in Waschmittelzusammensetzungen verwendet werden, werden sie normalerweise zum Gebrauch zu Wasser gegeben. Bei Aussetzung an Wasser beginnt das wasserlösliche Polymer, sich aufzulösen. Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass die auflösende Matrix quillt und eine Emulsion von Duftstofföltröpfchen, wasserlöslichem Polymer und Wasser gebildet wird, wobei das wasserlösliche Polymer der Emulgator und der Emulsionsstabilisator sind. Nach Bildung der Emulsion beginnt das Duftstofföl, zu größeren Öltröpfchen zu koagulieren, die aufgrund der Differenz der relativen Dichte zwischen den Duftstofftröpfchen (meist hydrophobe Öle geringer Dichte) und der Waschflotte entweder an die Oberfläche der Lösung oder an die Oberfläche von Stoffen in der Waschlösung migrieren können. Wenn die Tröpfchen eine der Grenzflächen erreichen, breiten sie sich schnell über die Oberfläche oder Grenzfläche aus. Die Ausbreitung der Duftstofftröpfchen an der Wasseroberfläche erhöht den Oberflächenbereich, von dem sich das Duftstofföl verflüchtigen kann, wodurch größere Mengen des Duftstoffs in den Kopfraum über der Waschlösung freigesetzt werden, was für Verbraucher generell vorteilhaft ist. Dies stellt einen überraschend starken und vom Verbraucher wahrnehmbaren Duft im Kopfraum über der Waschlösung bereit. Außerdem stellt die Wechselwirkung der Duftstofftröpfchen mit nassen Stoffen in der Lösung einen überraschend starken und vom Verbraucher wahrnehmbaren Duft auf Stoffen bereit.

**[0038]** Verkapselung von Ölen, wie vorstehend beschrieben, ermöglicht die Einbeziehung größerer Mengen an Öl als bei Verkapselung in einer Granalie aus nativer Stärke. Die Absorption von Ölen mit Cyclodextrin wird durch die Teilchengröße des Gastmoleküls (Öl) und den Hohlraum des Wirts (Cyclodextrin) begrenzt. Herkömmliche Cyclodextrinmoleküle schließen das Öl komplett innerhalb ihres Hohlraums ein, wodurch die Größe und Menge des verkapselten Öls begrenzt werden. Es ist schwierig, mehr als ungefähr 20% Öl in ein Cyclodextrinteilchen zu laden. Die Verkapselung mit einer Stärke, die so modifiziert wurde, dass sie Emulsionseigenschaften aufweist, fordert diese Begrenzung nicht. Da die Verkapselung in der vorliegenden Erfindung durch Einschluss von Öltröpfchen von weniger als 15 Mikrometer, vorzugsweise weniger als 5 Mikrometer und am meisten bevorzugt weniger als 2,5 Mikrometer Größe innerhalb einer Matrix aus modifizierter Stärke erreicht wird, während die Matrix durch Wasserentzug aus der Emulsion gebildet wird, kann mehr Öl einbezogen werden, je nach Art, Verfahren und Grad der Modifizierung der Stärke. Verkapselung mit den modifizierten Stärken, die durch diese Erfindung beschrieben wird, erlaubt es, mehr als 20% Öl einzubeziehen.

**[0039]** Andere geeignete Matrixmaterialien und Verfahrensdetails sind z. B. in US-Patent Nr. 3,971,852, Brenner et al., erteilt am 27. Juli 1976, das hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist, offenbart.

**[0040]** Wasserlösliche Duftstoff-Mikrokapseln, die herkömmliche Nicht-HIA-Duftstofföle enthalten, sind im Handel z. B. als IN-CAP® von Polak's Frutal Works, Inc., Middletown, New York, USA; und als verkapselte Optilok System®-Duftstoffe von Encapsulated Technology, Inc., Nyack, New York, USA, erhältlich.

Granulöse Waschmittelzusammensetzung, die verkapselten Duftstoff enthält

**[0041]** Die verkapselten Ölteilchen, die vorstehend beschrieben wurden, können sowohl in granulösen Waschmittelzusammensetzungen niedriger Dichte (unter 550 Gramm/Liter) als auch hoher Dichte, wobei die Dichte der Granalie mindestens 550 Gramm/Liter beträgt, oder in einem Wäschewaschmittelzusatzprodukt verwendet werden. Derartige Detergenzzusammensetzungen hoher Dichte enthalten typischerweise etwa 30% bis etwa 90% Reinigungstensid.

**[0042]** Die Waschmittelzusammensetzungen hierin umfassen von ungefähr 0,01% bis 50% das vorstehend beschriebene mit modifizierter Stärke verkapselte Ölteilchen. Mehr bevorzugt umfassen die Waschmittelzusammensetzungen hierin von ungefähr 0,05% bis 8,0% das verkapselte Ölteilchen, noch mehr bevorzugt von ungefähr 0,5% bis 3,0%. Am meisten bevorzugt enthalten die Waschmittelzusammensetzungen hierin von ungefähr 0,05% bis 1,0% das verkapselte Ölteilchen. Die verkapselten Ölteilchen haben vorzugsweise eine Größe von ungefähr 1 Mikrometer bis ungefähr 1000 Mikrometer, mehr bevorzugt von ungefähr 50 Mikrometer bis ungefähr 500 Mikrometer.

**[0043]** Die verkapselten Ölteilchen werden in Zusammensetzungen mit Reinigungsbestandteilen verwendet, wie folgt.

Fakultative reinigende Zusätze

**[0044]** Als eine bevorzugte Ausführungsform werden die herkömmlichen Waschmittelbestandteile aus typischen Waschmittelzusammensetzungsbestandteilen, wie Reinigungstensiden und Reinigungsbauern, ausgewählt. Die reinigungsaktiven Inhaltsstoffe können wahlweise einen oder mehrere andere reinigungsaktive Zusätze oder andere Materialien zur Unterstützung oder Verstärkung der Reinigungsleistung, zur Behandlung des zu reinigenden Substrats oder zur Änderung des Erscheinungsbilds der Detergenzzusammensetzung umfassen. Zu üblichen Reinigungszusatzstoffen von Detergenzzusammensetzungen gehören die in US-Patent Nr. 3,936,537, Baskerville et al., und im britischen Patent 23 112 96, Trinh et al., veröffentlicht am 24. September 1997, dargelegten Inhaltsstoffe. Solche Zusatzstoffe sind in Waschmittelzusammensetzungen in ihren herkömmlichen, auf dem Fachgebiet etablierten Gebrauchskonzentrationen enthalten, generell von 0% bis ungefähr 80% der Waschmittelbestandteile, vorzugsweise von ungefähr 0,5% bis ungefähr 20%, und können Farbstoffsprenkel, Schaumverstärker, Schaumunterdrücker, Anlaufschutz- und/oder Korrosionsschutzmittel, Schmutzsuspendiermittel, Schmutzabweisemittel, Farbstoffe, Füllmittel, optische Aufheller, keimtötende Mittel, Alkalinitätsquellen, hydrotrope Verbindungen, Antioxidationsmittel, Enzyme, Enzymstabilisierungsmittel, Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Komplexbildner, Lehmschmutzentfernungs-/Antiwiederablagerungsmittel, polymere Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Stoffweichmachungsbestandteile, Statikregulierungsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichmittelstabilisatoren usw. einschließen.

**[0045]** Zusammensetzungen geringer Dichte können mittels normaler Sprühtrocknungsverfahren hergestellt werden. Verschiedene Mittel und Vorrichtungen sind verfügbar, um körnige Detergenzzusammensetzungen hoher Dichte herzustellen. In der gegenwärtigen industriellen Praxis auf dem Gebiet werden Sprühtrockentürme eingesetzt, um granulöse Wäschedetergentien herzustellen, die oftmals eine Dichte von weniger als 500 g/l aufweisen. Wenn die Sprühtrocknung als Teil des Gesamtverfahrens angewendet wird, müssen die resultierenden sprühgetrockneten Detergensteilchen demzufolge unter Anwendung der Mittel und Vorrichtungen, die nachstehend beschrieben werden, weiter verdichtet werden. Alternativ kann der Hersteller durch Benutzung von Misch-, Verdichtungs- und Granulierungsvorrichtungen, die im Handel erhältlich sind, das Sprühtrocknen umgehen.

**[0046]** In dem vorliegenden Verfahren können Schnellmischer/-verdichter benutzt werden. Zum Beispiel enthält das Gerät, das unter der Marke „Lodige CB30“-Recycler vertrieben wird, eine ruhende Mischtrommel mit einer zentralen Drehwelle und darauf angeordneten Misch-/Schneidblättern. Andere derartige Vorrichtungen schließen die Geräte ein, die unter der Marke „Shugi Granulator“ und unter der Marke „Drais K-TTP 80“ ver-

trieben werden. Eine Vorrichtung, wie diejenige, die unter der Marke „Lodige KM600 Mixer“ vertrieben wird, kann zur weiteren Verdichtung benutzt werden.

**[0047]** Bei einer Verfahrensweise werden die Zusammensetzungen mittels Durchlaufen von zwei Misch- und Verdichtungsmaschinen, die in Reihe arbeiten, hergestellt und verdichtet. Auf diese Weise können die gewünschten Inhaltsstoffe der Zusammensetzung vermischt und unter Anwendung von Verweilzeiten von 0,1 bis 1,0 Minute einen Lödige-Mischer durchlaufen und anschließend unter Anwendung von Verweilzeiten von 1 Minute bis 5 Minuten einen zweiten Lödige-Mischer durchlaufen.

**[0048]** Bei einem anderen Verfahren wird eine wässrige Aufschlämmung, welche die gewünschten Inhaltsstoffe der Formulierung umfasst, in ein Wirbelbett aus teilchenförmigen Tensiden gesprüht. Die resultierenden Teilchen können mittels Durchlaufen einer Lödige-Vorrichtung wie oben beschrieben weiter verdichtet werden. Die Duftstofffreisetzungsteilchen werden in der Lodige-Vorrichtung mit der Detergenzusammensetzung vermischt.

**[0049]** Die Enddichte der Teilchen kann durch eine Vielzahl einfacher Techniken gemessen werden, die typischerweise das Ausgeben einer Menge des körnigen Detergens in einen Behälter von bekanntem Volumen, Messen des Gewichtes des Detergens und Angeben der Dichte in Gramm/Liter einschließen.

**[0050]** Nach der Herstellung der „Grund“-Zusammensetzung des granulösen Detergens niedriger oder hoher Dichte werden die verkapselten Duftstoffteilchen dieser Erfindung durch ein geeignetes Trockenmischverfahren zugegeben.

#### Abscheidung von Duftstoff auf Stoffoberflächen

**[0051]** Das Verfahren zum Waschen von Stoffen und Anlagern von Duftstoff darauf umfasst das Inkontaktbringen der Stoffe mit einer wässrigen Waschflotte, die mindestens ungefähr 100 ppm vorstehend beschriebene herkömmliche reinigungsaktive Inhaltsstoffe sowie mindestens ungefähr 0,1 ppm der vorstehend offenbarten verkapselten Duftstoffteilchen umfasst. Die wässrige Flüssigkeit enthält vorzugsweise zu etwa 500 ppm bis etwa 20.000 ppm herkömmliche reinigende Inhaltsstoffe und zu etwa 10 ppm bis etwa 200 ppm die verkapselten Duftstoffteilchen.

**[0052]** Die verkapselten Duftstoffteilchen funktionieren unter allen Waschbedingungen, besonders geeignet sind sie jedoch zum Bereitstellen von Geruchsvorteilen für die nasse Waschlösung während des Gebrauchs und auf getrockneten Stoffen während ihrer Lagerung.

#### Beispiele

**[0053]** Die folgenden nicht einschränkenden Beispiele veranschaulichen die Zusammensetzungen und deren Parameter, die in der Erfindung eingesetzt werden. Alle Prozent-, Teile- und Verhältnisangaben sind, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht bezogen.

#### Herstellung von wässriger Stärkelösung

**[0054]** 252 g modifizierte Stärke PPE 1388 (National Starch & Chemical Company) werden in 467 g Wasser gelöst, indem die Mischung bei 500 U/min ungefähr 20 Minuten gemischt wird (Janke & Kunkel, Modell RW20 DZMS1 mit 3-Blatt-Rührer). Die Stärke kann sich über Nacht zur Entlüftung und vollständigen Löslichmachung absetzen, um eine wässrige Lösung der Stärke von 33 Gew.-% zu erzeugen.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0055]** Hydrophobes Silica wird in einer Konzentration von 0,17 Gew.-% und 0,50 Gew.-% der vorstehend zubereiteten Stärkelösung zugegeben. Nach Rühren bei 300 U/min für 10 Minuten wird das Silica in die Lösung gezogen und durch die Stärke emulgiert. Die Emulsion wird dann mit einem Yamato-Trockner, Modell GB-21 (12,7 cm (5,0 Zoll) Durchmesser, Höhe 50,8 cm (20 Zoll)) sprühgetrocknet und mit einer Zweifluiddüse von Spraying Systems (40100 SS, 1153-120SS) mit Gleichstrom-Luftstrom zum Trocknen mit Luft zerstäubt. Die Emulsion wird mit einer Einlasslufttemperatur von 190°C und einer Auslasslufttemperatur von 95°C getrocknet. Es werden keine Trocknungsvorteile beobachtet (siehe Tabelle 4). Die Produktausbeute, die Produktionsgeschwindigkeit und die Kammerbeschichtung sind mit denen identisch, die beobachtet werden, wenn kein Silica zugegeben wird. (Beispiele 1 sprühgetrocknet).

Tabelle 4.

Beschreibung der Matrix	Konzentration von Aerosil R974 (Gew.-%)	Trocknungsgeschwindigkeit <sup>1</sup> (g/min Emulsion)	Wandbeschichtung <sup>2</sup> (Gew.-%)	Produktausbeute <sup>3</sup> (%)
Stärkelösung	0,0%	9,75	41%	44%
Stärkelösung	0,17% Stärke	9,75	42%	45%
Stärkelösung	0,50% Stärke	10,0	53%	38%
Stärkelösung + Öl A	0,0%	12,5	22%	60%
(Stärkelösung + Aerosil R974) + Öl A	0,17% Stärke	12,5	29%	58%
Stärkelösung + (Aerosil R974 + Öl A)	0,50% Öl A	14,1	30%	58%

<sup>1</sup>Geschwindigkeit = Gesamte Emulsion getrocknet/zum Trocknen erforderliche Zeit  
<sup>2</sup>Wandbeschichtung = Produktmenge an Trocknerkammerwand/Gesamtes vom Durchlauf erwartetes Produkt (basierend auf Mengegetrockneter Emulsion)  
<sup>3</sup>Ausbeute = Gesammelte Produktmenge/Gesamtes vom Durchlauf erwartetes Produkt (basierend auf Menge getrockneter Emulsion)

## Beispiel 1

**[0056]** Eine Dispersion von 80 g eines Duftstofföls und hydrophober pyrogener Kieselsäure Aerosil R974 von Degussa (exakte Öl/Silica-Zubereitung in Tabelle 5 angegeben) wird durch leichtes Rühren der Mischung gebildet. Bei Erreichen einer homogenen Dispersion wird die Öl/Silica-Mischung zu dem Wirbel der Stärkelösung, wie vorstehend hergestellt, gegeben und mit 300 U/min für 10 Minuten gerührt. Die resultierende Emulsion wird dann mit Ultraschall für 4 Minuten gemischt (Ultraschallgerät von Heat Systems, Modell XL2020). Die Emulsion wird dann mit einem Yamato-Trockner, Modell GB-21 (12,7 cm (5,0 Zoll) Durchmesser, Höhe 50,8 cm (20 Zoll)) sprühgetrocknet und mit einer Zweiflüssiddüse von Spraying Systems (40100 SS, 1153-120SS) mit Gleichstrom-Luftstrom zum Trocknen zerstäubt. Die Emulsion wird mit einer Einlasslufttemperatur von 190°C und einer Auslasstemperatur von 95°C getrocknet.

**[0057]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5.

Öl	Konzentration von Silica (Gew.-% des Öls)	Freies/Oberflächenöl** (Gew.-%)	Ölverlust* (Gew.-%)
Öl B*	0 Gew.-%	0,50 Gew.-%	2,89%
Öl B*	4 Gew.-%	0,0058 Gew.-%	6,50%
Öl C*	0 Gew.-%	0,24 Gew.-%	7,98%
Öl C	1 Gew.-%	0,038 Gew.-%	8,7%
Öl C	2 Gew.-%	0,0041 Gew.-%	9,3%

\* Ölverlust = (nach 10 Tagen bei 49°C (120°F)/30% rel. Luftfeuchtigk. in 0 10 mm (4 mil) großen heißverschweißten LDPE-Polybeuteln verlorenes Öl)/(Anfangsöl)  
\*\* Freies Öl gemessen durch Hexanextraktion

**[0058]** Die sprühgetrockneten Verkapselungen werden auf gesamtes verkapseltes Öl, freies/Oberflächenöl analysiert; die Proben werden auch auf Lagerfestigkeit bei Beanspruchung getestet, um die physikalische Stabilität der Matrix zu charakterisieren. Die Daten der physikalischen Stabilität sind in der letzten Spalte von Tabelle 5 dargestellt.

## Beispiel 2

**[0059]** Eine Dispersion von 80 g Duftstofföl A und hydrophober pyrogener Kieselsäure Aerosil R974 von Degussa (exakte Öl/Silica-Zubereitung in Tabelle 5 angegeben) wird durch leichtes Rühren der Mischung gebildet. Bei Erreichen einer homogenen Dispersion wird die Öl/Silica-Mischung zu dem Wirbel der Stärkelösung, wie vorstehend hergestellt, gegeben und mit 300 U/min für 10 Minuten gerührt. Die resultierende Emulsion wird dann mit Ultraschall für 4 Minuten gemischt (Ultraschallgerät von Heat Systems, Modell XL2020). Die Emulsion wird dann mit einem Yamato-Trockner, Modell GB-21 (12,7 cm (5,0 Zoll) Durchmesser, Höhe 50,8 cm (20 Zoll)) sprühgetrocknet und mit einer Zweiflüssiddüse von Spraying Systems (40100 SS, 1153-120SS) mit Gleichstrom-Luftstrom zum Trocknen zerstäubt. Die Emulsion wird mit einer Einlasslufttemperatur von 190°C und einer Auslasstemperatur von 95°C getrocknet. Die Trocknungsgeschwindigkeit, die Produktausbeute und die gesamte getrocknete Emulsion werden streng überwacht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6.

Hydrophobes Silica	Konzentration (Gew.-% des Öls)	Trocknungsgeschwindigkeit <sup>1</sup> (g/min Emulsion)	Wandbeschichtung <sup>2</sup> (Gew.-%)	Produktausbeute <sup>1</sup> (%)
Referenz	0,0%*	10,4	35%	51%
Aerosil R974	0,25%*	10,5	26%	57%
Aerosil R974	0,50%	14,1	30%	56%
Aerosil R974	0,75%	14,2	30%	54%

<sup>1</sup>Geschwindigkeit = Gesamte Emulsion getrocknet/zum Trocknen erforderliche Zeit  
<sup>2</sup>Wandbeschichtung = Produktmenge an Trocknerkammerwand/Gesamtes vom Durchlauf erwartetes Produkt (basierend auf Menge getrockneter Emulsion)  
<sup>3</sup>Ausbeute = Gesammelte Produktmenge/Gesamtes vom Durchlauf erwartetes Produkt (basierend auf Menge getrockneter Emulsion)

**[0060]** Die sprühgetrockneten Verkapselungen werden auf gesamtes verkapseltes Öl, freies/Oberflächenöl analysiert; die Proben werden auch auf Lagerfestigkeit bei Beanspruchung getestet, um die physikalische Stabilität der Matrix zu charakterisieren. Die Daten der physikalischen Stabilität sind in der letzten Spalte von Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7.

Öl	Konzentration von Silica (Gew.-% des Öls)	Gesamtes verkapseltes Öl (Gew.-%)	Freies/Oberflächenöl (Gew.-%)	Ölverlust** (Gew.-%)
Öl A	0 Gew.-%*	22,60%	0,11%	2,7%
Öl A	0,25 Gew.-%*	22,30%	0,11%	2,6%
Öl A	0,50 Gew.-%	22,00%	0,11%	2,6%
Öl A	0,75 Gew.-%	21,00%	0,13%	1,7%

\*Ölverlust = (nach 10 Tagen bei 49°C (120°F)/30% rel. Luftfeuchtigk. in 0 10 mm (4 mil) großen heißverschweißten LDPE-Polybeuteln verlorenes Öl)/(Anfangsöl)  
\*\* Freies Öl gemessen durch Hexanextraktion

## Vergleichsbeispiel 2

**[0061]** Eine Dispersion von 80 g Duftstofföl A und hydrophobem ausgefällten Silica Sipernat D11 (exakte Öl/Silica-Zubereitung in Tabelle 8 angegeben) wird durch leichtes Rühren der Mischung gebildet. Bei Erreichen einer homogenen Dispersion wird die Öl/Silica-Mischung zu dem Wirbel der Stärkelösung, wie vorstehend hergestellt, gegeben und mit 300 U/min für 10 Minuten gerührt. Die resultierende Emulsion wird dann mit Ultraschall für 4 Minuten gemischt (Ultraschallgerät von Heat Systems, Modell XL2020). Die Emulsion wird dann mit einem Yamato-Trockner, Modell GB-21 (12,7 cm (5,0 Zoll) Durchmesser, Höhe 50,8 cm (20 Zoll)) sprühgetrocknet und mit einer Zweiflüssiddüse von Spraying Systems (40100 SS, 1153-120SS) mit Gleichstrom-Luft-

strom zum Trocknen zerstäubt. Die Emulsion wird mit einer Einlasslufttemperatur von 190°C und einer Auslasstemperatur von 95°C getrocknet. Die Trocknungsgeschwindigkeit, die Produktausbeute und die gesamte getrocknete Emulsion werden streng überwacht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8.

Hydrophobes Silica	Konzentration (Gew.-% des Öls)	Trocknungsgeschwindigkeit <sup>1</sup> (g/min Emulsion)	Wandbeschichtung <sup>2</sup> (Gew.-%)	Produktausbeute <sup>3</sup> (%)
Bezugnahme	0,0%	9,8	24%	70%
SIP D11	0,25%	8,4	26%	62%
SIP D11	0,50%	8,6	18%	68%
SIP D11	0,75%	9,2	14%	68%

<sup>1</sup>Geschwindigkeit = Gesamte Emulsion getrocknet/zum Trocknen erforderliche Zeit  
<sup>2</sup>Wandbeschichtung = Produktmenge an Trocknerkammerwand/Gesamtes vom Durchlauf erwartetes Produkt (basierend auf Menge getrockneter Emulsion)  
<sup>3</sup>Ausbeute = Gesammelte Produktmenge/Gesamtes vom Durchlauf erwartetes Produkt (basierend auf Menge getrockneter Emulsion)

**[0062]** Die sprühgetrockneten Verkapselungen werden auf gesamtes verkapseltes Öl, freies/Oberflächenöl analysiert; die Proben werden auch auf Lagerfestigkeit bei Beanspruchung getestet, um die physikalische Stabilität der Matrix zu charakterisieren. Die Daten der physikalischen Stabilität sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9.

Duftstoff-öl	Konzentration von Silica (Gew.-% des Öls)	Gesamtes verkapseltes Öl (Gew.-%)	Freies/Oberflächenöl** (Gew.-%)	Ölverlust* (Gew.-%)
Öl A	0 Gew.-%	22,83%	0,13%	5,7%
Öl A	0,25 Gew.-%	22,92%	0,15%	5,7%
Öl A	0,50 Gew.-%	22,87%	0,17%	5,0%
Öl A	0,75 Gew.-%	22,95%	0,19%	5,9%

\* Ölverlust = (nach 10 Tagen bei 49 °C (120°F)/30% rel. Luftfeuchtigk. in 0 10 mm (4 mil) großen heißverschweißten LDPE-Polybeuteln verlorenes Öl)/(Anfangsöl)  
\*\* Freies Öl gemessen durch Hexanextraktion

Beispiel 3

**[0063]** 187 Liter (213 kg) Stärkelösung, wie vorstehend zubereitet, mit 0,15% (Vol./Vol.) Tektamer 38 LV (Biozid) werden in einen 1000-Liter-Mischtank mit einem Zweiflügelrührer gegeben. 71 kg Duftstofföl A werden zu dem Wirbel hinzugegeben, und die Mischung wird für 20 Minuten bei 300 U/min gerührt. Die Emulsion wird dann mit einem Stork-Homogenisator bei einem Druck von 20 MPa (200 bar) homogenisiert. Die Emulsion wird dann mit einem 2,13-m-(7-ft-)Gleichstromtrockner mit einer 152-mm-Schleuderscheibe bei U/min-Werten wie in Tabelle 10 angegeben sprühgetrocknet. Enorme Vorteile bei der Dehydratationseffizienz, die im Pilotprojekt beobachtet wurden (bis zu 40% Steigerung der Kapazität), bestätigen sich in einem größeren Turm (1,4-fache bis 2,0-fache Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit bei gleichem Energieeinsatz). Eine Emulsion von 50 Gew.-% Einsatzstoff-Feststoffen wird mit einer Einlasslufttemperatur von 205°C einer Auslasstemperatur von 100°C getrocknet.

Tabelle 10.

Konzentration von hydrophobem Silica (Gew.-% des Öls)	Scheibengeschwindigkeit (U/min)	Erwartete Produktionsgeschwindigkeit* (kg/h)	Produkttemperatur (°C)
0%*	16100	80	46,1
0,5%	16100	142	49,6
*bei 19°C, Schergeschwindigkeit von 9,7 s <sup>-1</sup>			

**[0064]** Der Anstieg in der Produkttemperatur ist ein Anzeichen dafür, dass weitere Energieeinsparungen umgesetzt werden können (die Emulsionsströmungsrate in den Trockner kann weiter erhöht werden, ohne die Trocknungskapazität zu erhöhen).

\* Vergleichsbeispiele

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines verkapselten Ölteilchens, gekennzeichnet durch:
  - a) ein wasserlösliches Polymer,
  - b) ein Öl, das ein Duftstoff zum Gebrauch in einer Waschmittelzusammensetzung ist, und
  - c) zu 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% des Öls einen hydrophoben Zusatzstoff, der aus einem hydrophob modifizierten Silica mit einer Teilchengröße von weniger als 1 µm besteht und in Öl dispergiert ist, wobei das wasserlösliche Polymer das Öl verkapselt, wobei das Verfahren durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:
    - a) Dispergieren einer wirksamen Menge von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Öls, eines hydrophoben Zusatzstoffes, bestehend aus einem hydrophob modifizierten Silica mit einer Teilchengröße von weniger als 1 µm, in dem Öl,
    - b) Emulgieren der Dispersion in einer wässrigen Lösung aus wasserlöslichem Polymer,
    - c) Zerstäuben der Emulsion und
    - d) Dehydrieren der zerstäubten Emulsion zum Bilden eines eingekapselten Ölteilchens.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge an hydrophobem Silica weniger als oder gleich 1,0 Gew.-% des Öls beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das hydrophobe Silica eine Teilchengröße von weniger als 100 Nanometern aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Öl bei oder zwischen 10°C–90°C eine Flüssigkeit ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das wasserlösliche Polymer durch ein Stärke-Rohmaterial gekennzeichnet ist, das durch Behandlung des Stärke-Rohmaterials mit Octenylbernsteinsäureanhydrid modifiziert wurde.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Öl und der hydrophobe Zusatzstoff jeweils zu mindestens 10 Gew.-% eine gängige funktionelle Gruppe enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkohol, Aldehyd, Nitril, Ester, Keton, Ether, Sulfat, Sulfonat oder Kohlenwasserstoff.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Dehydratation durch ein Verfahren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sprühtrocknung, Rotationstrocknung, Horizontal-Rotationsvakuumtrocknung, Trommeltrocknung, Fließbettrocknung, Mikrowellentrocknung, dielektrischer Trocknung, Wirbelstoßrocknung, Pralltrocknung, Stromtrocknung, Heißdampftrocknung oder Sprühgefrierrocknung, erzielt wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wässrige Stärkelösung durch ein Stärke-Rohmaterial gekennzeichnet ist, das durch Behandlung des Stärke-Rohmaterials mit Octenylbernsteinsäureanhydrid modifiziert wurde.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen