



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 13 471 T2** 2007.08.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 465 502 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A23L 1/22** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 13 471.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB02/05577**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 781 697.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/056938**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.12.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.08.2007**

(30) Unionspriorität:  
**PCT/IB02/00155 10.01.2002 WO**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR**

(73) Patentinhaber:  
**Firmenich S.A., Genf/Genève, CH**

(72) Erfinder:  
**BENCZEDI, Daniel, CH-1228 Plan-Les-Ouates, CH;  
BOUQUERAND, Pierre-Etienne, F-74930  
Pers-Jussy, FR; STEINBOECK, FIRMENICH SA,  
Ernst, CH-1211 Geneva 8, CH**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **PROZESS ZUR HERSTELLUNG EXTRUDIERTER ABGABESYSTEME**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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**

## TECHNISCHES GEBIET UND STAND DER TECHNIK

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet des Einkapselns. Sie bezieht sich noch spezifischer auf ein verbessertes Verfahren für die Zubereitung eines extrudierten Produkts, das einen aktiven hydrophoben Bestandteil wie beispielsweise einen Geschmacksstoff oder Duftbestandteil oder – zusammensetzung einkapselt. Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet vorteilhafterweise jeglichen Dehydratisierungsschritt vor oder nach der Extrusion, wodurch die Retention eines derartigen aktiven Bestandteils während des gesamten Vorgangs und im Endprodukt verbessert wird.

**[0002]** In der Geschmacksstoff- und Parfümindustrie ist die Extrusion ein weitverbreitet angewendeter Vorgang für das Einkapseln aktiver Bestandteile, die als flüchtig und labil bekannt sind. Die Geschmacksstoffindustrie ist insbesondere mit einer umfangreichen Literatur, insbesondere Patenten, ausgestattet, die sich auf Extrusionsverfahren beziehen, die für die Zubereitung von verkapselten Geschmacksstoffbestandteilen oder -zusammensetzungen verwendet werden. In dieser Industrie wird ständig nach Verbesserungen derartiger Vorgänge und der dabei erhaltenen Produkte bezüglich der Verbesserung der Geschmacksretention oder der besseren Regulierung der Freisetzung aktiver Bestandteile aus den fertigen Produkten gesucht. Im Wesentlichen offenbart die Literatur auf dem Gebiet der Erfindung das Einkapseln von Geschmacksmaterialien in glasartigen polymeren Materialien.

**[0003]** Der Begriff der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) ist in der Literatur insbesondere mit Bezug auf Polymere genau beschrieben. Sie stellt die Übergangstemperatur eines Molekularsystems vom gummiartigen (flüssigen) viskoelastischen Zustand zu einem glasartigen (festen) elastischen Zustand dar. Wenn Molekularsysteme unter ihre  $T_g$  abgekühlt werden, erhöht sich ihre Viskosität um mehrere Größenordnungen innerhalb eines mehr oder weniger engen Temperaturbereichs. Im glasartigen Zustand, d.h. bei Temperaturen unterhalb der  $T_g$ , sind Moleküle im Zustand extrem geringer Translationsmobilität erstarrt.

**[0004]** Viele Fachleute auf dem Gebiet sind sich im Klaren darüber, dass es diese geringe molekulare Mobilität glasartiger Molekularsysteme ist, die zum Stabilisieren aktiver Substanzen in fester Dosierform verwendet werden. Unausgesprochen ist das Umgekehrte in einem Großteil der Literatur, nämlich, dass bei Temperaturen über der  $T_g$  die Einkapselung von Geschmacksstoffmolekülen unwirksam ist und es aus diesem Grund wichtig ist, feste Geschmackskapseln zu bilden durch Formulieren von Polymermatrizen, die durch  $T_g$ -Werte gekennzeichnet sind, die höher als die Umgebungstemperatur liegen.

**[0005]** Der physikalische Zustand einer einkapselnden Matrix kann so durch die Differenz ( $T - T_g$ ) ausgedrückt werden, wobei  $T$  die das System umgebende Temperatur, d.h. die Extrusionstemperatur, wenn man auf den Einkapselungsvorgang Bezug nimmt, und die Umgebungs- oder Lagertemperatur ist, nämlich eine Temperatur, die typischerweise zwischen 10 und 30°C liegt, wenn Bezug genommen wird auf die Lagerung des Endprodukts nach Ende des Extrusionsvorgangs.

**[0006]** Wenn  $T$  gleich  $T_g$  ist, so entspricht die Umgebungstemperatur der Glasübergangstemperatur des Systems. Bei negativen Werten der Differenz ( $T - T_g$ ), befindet sich das System im glasartigen Zustand und je negativer die Differenz ist, desto geringer ist die molekulare Mobilität innerhalb des Systems. Umgekehrt ist im gummiartigen Zustand, d.h. wenn die Differenz ( $T - T_g$ ) positiv ist, das System umso weniger viskos, je positiver die Differenz ist. So kann durch Variieren entweder der Umgebungstemperatur  $T$  oder der Glasübergangstemperatur  $T_g$  eines vorgegebenen Systems letzteres entweder verflüssigt oder verfestigt werden.

**[0007]** Die Glasübergangstemperatur einer Matrix kann gewöhnlich wie erwünscht durch Kombinieren eines thermoplastischen Polymers von geeigneter Molmasse mit einem Lösungsmittel, das in der Lage ist, die Viskosität und daher die  $T_g$  des reinen Polymers durch Weichmachen zu reduzieren, eingestellt werden. Beispielsweise kann Wasser zum Weichmachen der hydrophileren Polymere verwendet werden, während weniger polare Lösungsmittel zum Weichmachen hydrophoberer Polymere verwendet werden.

**[0008]** Die Differenz ( $T - T_g$ ) ändert sich während der verschiedenen Schritte eines Einkapselungsvorgangs und wird durch die Änderungen des physikalischen Zustands des Systems dargestellt.

**[0009]** Bei den im Stand der Technik beschriebenen Einkapselungsvorgängen wird ein Geschmacksstoff in einem Polymer, gewöhnlich einer Kohlehydratmatrix, dispergiert, die in einem weichgemachten flüssigen Zustand gehalten wird, durch richtiges Auswählen der Verfahrenstemperatur und der Weichmacherkonzentration.

onen, um die Erfordernisse für eine positive Differenz (T-Tg) zu erfüllen. Noch spezifischer ist die Weichmacherkonzentration bei den Verfahren des Stands der Technik derart, dass die Differenz (T-Tg) positiv ist und mehr als 100°C beträgt, um die Geschmacksstoffphase homogen in der Kohlenhydratschmelze dispergiert zu halten, während sie durch eine Düse extrudiert wird. Aus diesem Grund weist das Produkt, das aus der Düse austritt, eine Tg auf, die zu niedrig ist (Produkt in einem flüssigen Zustand), um einen Feststoff zu bilden, wenn das Produkt einmal auf die Lagertemperatur abgekühlt worden ist. Deshalb umfassen alle im Stand der Technik beschriebenen Extrusionsverfahren einen Trocknungsschritt auf die Extrusion hin, durch den die End-Tg des extrudierten Produkts über die Umgebungs- oder Raumtemperatur hinauf erhöht wird, d.h. über eine Temperatur, die zwischen circa 10 und 30°C variiert, so dass die Differenz (T-Tg) negativ ist, wenn T die Umgebungstemperatur ist, wodurch ein festes freifließendes System geboten wird. Freifließende extrudierte Kohlehydratteilchen werden daher nur dann erhalten, wenn das Differenzzeichen (T-Tg) sich bei der Lagertemperatur von positiv nach negativ geändert hat. Diese Vorgänge des Stands der Technik stellen das Problem des Bereitstellens, am Ende der Extrusion, einer geschmolzenen Masse, die nicht ausreichend viskos ist, um sich bei Temperaturen, die zwischen 10 und 30°C variieren, zu verfestigen, wenn sie einmal zum erwünschten Endprodukt geformt worden ist. Deshalb erfordern alle diese Vorgänge auf die Extrusion hin einen zusätzlichen Konzentrier-, Dehydratisier- oder Trocknungsschritt, dessen Ziel es ist, die Tg des extrudierten Produkts auf über 10 bis 30°C zu erhöhen. WO 01/25414 offenbart ein typisches Beispiel dieser Art von Verfahren.

**[0010]** Nun weist ein Nachextrusionsdehydratisier- oder Trocknungsschritt offensichtliche Nachteile auf, wie beispielsweise hauptsächlich den Verlust eines Teils des eingekapselten aktiven Bestandteils.

**[0011]** WO 01/17372, dessen Inhalt hier summarisch eingefügt wird, hat eine Lösung für das oben erwähnte Problem des Trocknens nach der Extrusion bereitgestellt und offenbart ein Verfahren, bei dem das extrudierte Produkt am Ende des Extrusionsschritts eine Glasübergangstemperatur Tg besitzt, die ausreichend hoch ist, um direkt am Düsenende unter Erzeugung eines festen Granulatprodukts geformt werden kann, wenn das extrudierte Produkt einmal auf die Lagertemperatur abgekühlt worden ist, ohne einen Nachextrusionstrocknungsschritt zu erfordern. In der Praxis wird diese Auswirkung, wie in den Beispielen der Anmeldung beschrieben, durch Beginnen des Vorgangs mit einem festen Produkt, wie beispielsweise einer trockenen Mischung oder einem sprühgetrockneten Produkt, erhalten. Anders ausgedrückt wird bei der Lösung, die durch die Erfindung bereitgestellt wird, die in WO 01/17372 beschrieben ist, eine Ausgangsemulsion getrocknet, bevor sie extrudiert wird. Während das mit einem Nachextrusionstrocknungsschritt verbundene Problem, wie oben erwähnt, tatsächlich vermieden wird, beginnt das bekannte Verfahren jedoch mit einem festen Produkt und umfasst somit einen Vorextrusionstrocknungsschritt. Nun weist letzterer die bekannten Nachteile irgendeines Trocknungsschritts auf, d.h. er begünstigt einen Verlust eines Teils des aktiven Bestandteils, der in der Ausgangsemulsion vorliegt, wobei die Retention des Bestandteils während des gesamten Vorgangs und in dem Endprodukt reduziert wird.

**[0012]** Aus diesem Grund wird, um das Fixieren des aktiven Bestandteils in dem Endprodukt zu optimieren und seine Retention während eines Extrusionsvorgangs zu verbessern, ein Vortrocknungsschritt ebenfalls am besten vermieden.

**[0013]** WO 00/25606 offenbart ein festes Abgabesystem für die Freisetzung von Aromabestandteilen, das dadurch ungewöhnlich ist, dass hydrophile Aromastoffe durch dieses Abgabesystem eingekapselt werden. Diese Literaturangabe schweigt größtenteils über die Einkapselung von hydrophoben Bestandteilen.

**[0014]** Nun ist in keinem Dokument des Stands der Technik bisher jemals ein Verfahren offenbart oder vorgeschlagen worden, das in der Lage ist, ohne irgendwelche Hydratisierungsschritte durchgeführt zu werden, sei es entweder vor oder nach der Extrusion einer Emulsion, wodurch die Retention des aktiven Bestandteils von der Ausgangsemulsion bis zum schließlich extrudierten granulatförmigen Feststoff optimiert wird.

**[0015]** Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine derartige Lösung der Probleme, die durch Trocknungsschritte bei Extrusionseinkapselungsmethoden hervorgerufen werden.

## BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0016]** So betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, das unerwarteterweise keinen Hydratationsschritt weder vor noch nach der Extrusion erfordert. Insbesondere ist es uns nun möglich gewesen, festzustellen, dass durch Beginnen des Vorgangs mit einer konzentrierten, hochviskosen flüssigen Öl-in-Wasser-Emulsion und Mischen letzterer mit einem geeigneten Polymer es möglich ist, ein extrudiertes Produkt mit einer hohen aktiven Beladung und einer Glasübergangstemperatur Tg am Ende des Extrusionsschritts bereitzustellen, die

ausreicht, um jeglichen Trocknungs- oder Dehydratisierungsschritt nach der Extrusion zu vermeiden und freifließende glasartige Teilchen bei der gewöhnlichen Lagertemperatur, d.h. bei Temperaturen, die zwischen ca. 10 und 30°C liegen, auf feine Weise zu ergeben.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren für die Zubereitung eines granularen oder extrudierten Abgabesystems, das Folgendes umfasst: a) Zubereiten einer konzentrierten hochviskosen Öl-in-Wasser-Emulsion bestehend aus einem hydrophoben Bestandteil oder einer hydrophoben Zusammensetzung, Wasser und einem Träger, in einem Verhältnis, das dem schraffierten Bereich von [Fig. 1](#) unten gemäß definiert ist, durch Dispergieren des hydrophoben Bestandteils oder der hydrophoben Zusammensetzung in einer wässrigen Lösung des Trägers; b) kontinuierliches Mischen durch Extrusion der hochviskosen Emulsion mit einem hydrophilen Polymer und Extrudieren der dabei gebildeten Mischung durch mindestens ein Düsenloch vorbestimmter Größe; dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion mindestens 15 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Emulsion bezogen, Emulgator umfasst ausgewählt aus der Gruppe von Hydrokolloiden wie Gummiarabicum und Gelatine, chemisch modifizierten Biopolymeren wie Octenylsuccinat-stärkehydrolysat, Celluloseestern von Nahrungsmittelqualität oder monomeren Tensiden wie Saccharose- oder Sorbitester von Fettsäuren oder Lecithinen. Der Träger kann entweder aus einem Emulgator als solchem bestehen oder er kann einen Emulgator in Beimischung zu zusätzlichen Bestandteilen umfassen. In beiden Fällen stellt der Emulgator immer mindestens 15 Gew.-% der Emulsion dar. In der Praxis wird der schraffierte Bereich in [Fig. 1](#) durch die Verhältnisse von 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% Öl, 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Wasser und 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Träger, auf das Gesamtgewicht der Emulsion bezogen, bestimmt.

**[0018]** Die am Ende der Extrusion erzeugte Mischung kann zu einem bei gewöhnlichen Lagertemperaturen freifließenden granularen System geformt werden.

**[0019]** Die in Schritt a) des Verfahrens bereitgestellte viskose Emulsion ist derart, dass die Differenz (T-Tg) positiv ist, jedoch bei einem Minimum gehalten wird, wenn T sich auf gewöhnliche Lagerbedingungen, d.h. Temperaturen, die zwischen circa 10 und 30°C liegen, bezieht. Anders ausgedrückt wird, wie oben erklärt, die Menge an Wasser im Ausgangssystem minimal gehalten und ist, nachdem es einmal mit einem geeigneten hydrophilen Polymer gemischt worden ist, in der Lage, eine Glasübergangstemperatur Tg zu bieten, die höher als die Bezugslagertemperatur T ist, derart, dass dadurch weder ein Vorextrusions- noch ein Nachextrusionstrocknungsschritt im Einkapselungsvorgang erforderlich ist.

**[0020]** Die Verwendung einer Minimummenge an Wasser ist eine überraschende Lösung angesichts einiger Lehren des Stands der Technik. Beispielsweise skizziert US 4,689,235 die Bedeutung des Aufrechterhaltens von niedrigen Extrusionsdrücken, um die Geschmacksretention zu maximieren, und beschreibt daher die Verwendung von Weichmachern zum Reduzieren der Viskosität der Schmelze beim Extrudieren. Dieses Dokument offenbart des Weiteren die Notwendigkeit, die Tg der extrudierten Teilchen schließlich durch Nachextrusionstrocknen zu erhöhen. Dieser Nachteil wird nun durch das erfindungsgemäße Verfahren vermieden, wobei die Menge Wasser, die zum Zubereiten der viskosen Emulsion in Schritt a) erforderlich ist, dann zum Weichmachen des in Schritt b) zugegebenen hydrophilen Polymers und zum Erhöhen der Tg der Emulsion über die Lagertemperatur T verwendet wird.

**[0021]** Auf noch allgemeinere Weise verlässt man sich bei vielen Systemen, von denen im Stand der Technik berichtet wird, auf die Verwendung von Ausgangsmischungen niedriger Viskosität, die bei niedrigen Extrusionsdrücken (gewöhnlich unter  $10 \times 10^5$  Pa), leichter zu formulieren und handhaben sind, jedoch unvermeidlicherweise nach der Extrusion einen zusätzlichen Schritt zum Einstellen der Glasübergangstemperatur des Systems auf einen Wert erfordern, der höher liegt als zwischen 10 und 30°C.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet auf vorteilhafte Weise irgendeinen Vor- oder Nachextrusionstrocknungs- oder Dehydratisierungsschritt durch Beginnen mit einer konzentrierten hochviskosen Emulsion, die ein Maximum an Öl, ein Minimum an Wasser und eine große Menge Emulgator enthält. Die Emulsion ist durch eine Viskosität von mehr als  $10^3$  cP gekennzeichnet. Andere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden aus der folgenden Beschreibung sowie den unten aufgeführten Beispielen klar.

**[0023]** Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus dem Zubereiten einer konzentrierten hochviskosen Öl-in-Wasser-Emulsion, die aus einem hydrophoben Bestandteil oder einer hydrophoben Zusammensetzung, Wasser und einem Träger in einem Verhältnis besteht, das dem schraffierten, im dritten Diagramm von [Fig. 1](#) gezeigten Bereich entsprechend definiert wird, durch Dispergieren des hydrophoben Bestandteils oder der hydrophoben Zusammensetzung in einer wässrigen Lösung des Trägers. Diese Emulsion umfasst mindestens 15% Emulgator. Was hier mit „Emulgator“ beabsichtigt ist, ist entweder eine einzelne Ver-

bindung oder eine Mischung von zwei oder mehr Bestandteilen, wie unten definiert.

**[0024]** Bei der praktischen Anwendung der Erfindung wird der aktive Bestandteil, insbesondere der Geschmacksstoff oder der parfümierende Bestandteil oder die Geschmacksstoff oder parfümierende Zusammensetzung in Schritt a) mit Hilfe beispielsweise einer Hochdruckhomogenisierungs- oder einer Kolloidmühle in einer viskosen wässrigen Polymerlösung dispergiert.

**[0025]** Bei einer ersten Ausführungsform der Erfindung besteht der Träger nur aus einem Emulgator und stellt daher einen Anteil von mindestens 15 Gew.-% der Emulsion dar. Bei einer anderen Ausführungsform kann der Träger zusätzlich zum Emulgator (der immer mindestens 15 Gew.-% der Emulsion darstellt) zusätzliche Bestandteile umfassen. Aus diesem Grund kann der Träger beispielsweise eine Mischung eines Emulgators mit einem wasserlöslichen Monomer, Oligomer oder Polymer umfassen. Beispiele letzterer umfassen Disaccharide wie Saccharose, organische Säuren wie Zitronensäuren, hydrierte Kohlehydrate wie beispielsweise hydrierten Maissirup, Polysaccharide oder Gummiarten wie Maltodextrin, Agar oder Carrageenan und Mischungen derselben.

**[0026]** Bei einer anderen Ausführungsform kann der Träger auch zusätzliche Bestandteile wie beispielsweise ein Hilfslösungsmittel umfassen, in dem der Geschmacksstoff nicht oder nur teilweise löslich ist, beispielsweise Glycerin oder Propylenglycol, oder ein gleichzeitig zu verwendendes Tensid wie beispielsweise Lecithin oder ein Ester von Fettsäuren, sowie andere Zusatzmittel wie Färbemittel oder Antioxidationsmittel.

**[0027]** Der in einem Anteil von mindestens 15% in der Emulsion vorliegende Emulgator kann aus der Gruppe von Gummiarten oder Hydrokolloiden ausgewählt werden, umfassend beispielsweise Gummiarabicum und Gelatine oder chemisch modifizierte Biopolymere umfassend Octenylsuccinatstärkehydrolisate oder Celluloseether von Nahrungsmittelqualität oder monomere Tenside umfassend Saccharose- oder Sorbitester von Fettsäuren oder Lecithine. Der Emulgator kann in Form eines einzigen Bestandteils, der aus diesen Gruppen ausgewählt wird, sowie in Form einer Mischung mehrerer Bestandteile, die darin ausgewählt werden, vorliegen. Bevorzugt ist der Emulgator ein wasserlösliches Polymer. Bei einer besonderen Ausführungsform wird das wasserlösliche Polymer aus der Gruppe ausgewählt bestehend aus Gummiarabicum, Gelatine und Octenylsuccinatstärkehydrolisat.

**[0028]** Die Begriffe hydrophober Bestandteil oder hydrophobe Zusammensetzung, die auch als „aktiver Bestandteil“ bezeichnet wird, können eine einzige hydrophobe Verbindung oder eine Zusammensetzung wie beispielsweise Geschmacksstoffe, Duftstoffe, Arzneimittel oder andere Bestandteile bezeichnen, die eingekapselt werden sollen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise zum Herstellen eingekapselter flüchtiger oder labiler geschmacksgebender oder parfümierender Bestandteile oder Zusammensetzungen, insbesondere hydrophober Flüssigkeiten, die in organischen Lösungsmitteln löslich, jedoch in Wasser nur schwach löslich sind, verwendet. Noch spezifischer ist der geschmacksgebende oder parfümierende Bestandteil oder die geschmacksgebende oder parfümierende Zusammensetzung, der bzw. die durch das erfindungsgemäße Verfahren eingekapselt wird, durch einen Hildebrandschen Löslichkeitsparameter gekennzeichnet, der unter 30 [MPa]<sup>1/2</sup> liegt. Die wässrige Unverträglichkeit der meisten Geschmacksstoffe und Parfüme lässt sich in der Tat durch den Hildebrandschen Löslichkeitsparameter  $\delta$  ausdrücken, der im Allgemeinen unter 25 [MPa]<sup>1/2</sup> liegt, während der gleiche Parameter für Wasser 48 [MPa]<sup>1/2</sup> und für Alkane 15–16 [MPa]<sup>1/2</sup> beträgt. Dieser Parameter bietet eine nützliche Polaritätsskala, die mit der kohäsiven Energiedichte von Molekülen korreliert. Damit ein spontanes Mischen stattfinden kann, muss die Differenz, in  $\delta$ , des zu mischenden Moleküls bei einem Minimum gehalten werden. Das Handbook of Solubility Parameters (Handbuch von Löslichkeitsparametern) (Verfasser A.F.M. Barton, CRC Press, Boca Raton, 1991) enthält eine Liste von  $\delta$ -Werten für viele Chemikalien sowie empfohlene Gruppenbeitragsmethoden, die es ermöglichen,  $\delta$ -Werte für komplexe chemische Strukturen zu berechnen.

**[0029]** Die Begriffe „geschmacksgebende oder duftverleihende Verbindung oder Zusammensetzung“, wie sie hier verwendet werden, werden daher als dahingehend betrachtet, dass sie eine Vielfalt von Geschmacksstoff- und Duftstoffmaterialien sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs definieren. Sie umfassen einzelne Verbindungen und Mischungen. Natürliche Extrakte können auch durch das erfindungsgemäße Verfahren eingekapselt werden; diese umfassen z.B. Zitrusextrakte wie beispielsweise Zitronen-, Orangen-, Limonen-, Pampelmusen- oder Mandarinenöle oder essentielle Öle von Gewürzen, unter anderem. Spezifische Beispiele derartiger Geschmacksstoff- und Parfümkomponenten sind in der heutigen Literatur, z.B. in Perfume and Flavour Chemicals (Parfüm- und Geschmacksstoffchemikalien), 1969, von S. Arctander, Montclair N.J. (USA); Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients (Handbuch der Geschmacksstoffbestandteile von Fenaroli), CRC Press, oder Synthetic Food Adjuncts (Synthetische Nahrungsmittelzusätze) von M.B. Jacobs, van

Nostrand Co., Inc., zu finden. Sie sind den Fachleuten allgemein bekannt, die mit dem Stand der Technik parfümierender, geschmacksverleihender und/oder aromatisierender Konsumprodukte vertraut sind, das heißt dem Verleihen eines Geruchs oder eines Geschmacks bei einem Konsumprodukt.

**[0030]** Bei einer Bezugslagertemperatur, die ungefähr zwischen 10 und 30°C variiert, ist die in Schritt a) zubereitete Emulsion eine viskose Flüssigkeit, die durch eine positive (T-Tg-) Differenz von weniger als 100°C, bevorzugt weniger als 50°C, gekennzeichnet ist.

**[0031]** Diese viskose Emulsion wird dann in Schritt b) mit einem hydrophilen Polymer unter Anwendung einer kontinuierlichen Verarbeitungsvorrichtung, nämlich eines Extruders, gemischt. Diese Art des Mixers der Emulsion und des hydrophilen Polymers in einem kontinuierlichen Vorgang ist im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der EP 1090647 offenbart, deren Inhalte hier summarisch eingefügt werden. Mögliche Vorrichtungen, die zum Einspeisen der Emulsion in den Extruder verwendet werden, umfassen beispielsweise Kolbenpumpen, Moneaupumpen, Zahnradpumpen oder Seitenextruder.

**[0032]** Die Extrusion der Mischung erfordert dann einen gewöhnlichen Extrusionsapparat. Ein im Handel akzeptabler Extrusionsapparat ist der die Handelsbezeichnung Clextral BC 21 tragende Doppelschneckenextruder, der mit einem Schneidmesser ausgestattet ist, das es erlaubt, die Schmelze am Düsenausgang, wenn sie sich noch in einem plastischen Zustand befindet, zu zerhacken. Jedoch sind Extrusionsapparate nicht auf die Doppelschneckenart begrenzt und können auch beispielsweise Einschnecken-, Stempel- oder andere ähnliche Extrusionsmethoden umfassen.

**[0033]** An der Düsenvorderseite wird die Temperatur der abgehenden thermoplastischen Masse bevorzugt zwischen 90 und 120°C gehalten, obwohl höhere oder niedrigere Temperaturen möglich sind. Die obere Temperaturgrenze wird durch den Siedepunkt der flüchtigen Moleküle eingestellt, die in der Emulsion enthalten sind, nämlich Wasser und den Geschmacksstoff- oder Duftstoffbestandteil oder die Geschmacksstoff- oder Duftstoffzusammensetzung. Die untere Temperaturgrenze wird durch die erwünschte zu maximierende Ölretention eingestellt, indem das System während seiner Extrusion so fluid wie möglich gehalten wird. Zu diesem Zweck wird der Extrusionsvorgang bei (T-Tg)-Werten, d.h. der Differenz zwischen der Verarbeitungstemperatur und der Glasübergangstemperatur des Systems, zwischen 50 und 100°C durchgeführt. Auf diese Weise wird die Emulsion sorgfältig und homogen mit einem Polymer gemischt, das ein System mit einer zufriedenstellenden Tg zum Zweck der Erfindung bereitstellt.

**[0034]** Das in Schritt b) zur viskosen Emulsion gemischte hydrophile Polymer ist ein thermoplastisches Polymer, das typischerweise durch einen Hildebrandschen Löslichkeitsparameter  $\delta$  von mehr als 20 [MPa]<sup>1/2</sup>, bevorzugt über 25 [MPa]<sup>1/2</sup> und noch bevorzugter über 30 [MPa]<sup>1/2</sup> gekennzeichnet ist. Als nicht einschränkende Beispiele umfassen mögliche Polymere Kohlehydrat- oder Proteinbiopolymere wie beispielsweise Stärke oder Gelatine und ihre Hydrolysate, halbsynthetische Polymere wie Celluloseether sowie synthetische Polymere wie Poly(vinylalkohol). The Handbook of Polymers (Das Handbuch von Polymeren) (Verfasser J. Brandrup, E.H. Immergut und E.A. Grulke, 4. Ausgabe, Wiley Interscience, New York, 1998) führt eine umfangreiche Liste potentieller hydrophiler Polymerkandidaten auf, die in der Reihenfolge steigender Polarität unter Anwendung der Hildebrandschen Löslichkeitsparameter geordnet sind. Andere geeignete hydrophile Polymere umfassen Hydrokolloide und Gummiarten wie beispielsweise Agar und Carrageenan, die in Literaturtexten wie beispielsweise H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliemittel in Lebensmittel, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996, zitiert sind. Der in Schritt b) zugegebene Bestandteil kann auch mit anderen wasserlöslichen Bestandteilen oder oberflächenaktiven Bestandteilen wie den polymeren, oligomeren oder monomeren Emulgatoren, die als mögliche Emulgatoren der in Schritt a) zubereiteten Emulsion zitiert werden, zugemischt werden. Wahlweise Bestandteile, die gewöhnlich in Extrusionsvorgängen verwendet werden, wie beispielsweise Schmiermittel, können dem hydrophilen Polymer ebenfalls zugemischt werden. Eine noch genauere Beschreibung ist hier nicht notwendig, da ein mit dem Stand der Technik vertrauter Fachmann sich vollkommen klar darüber ist, wie und wann derartige Bestandteile in einem Extrusionsverfahren zu verwenden sind.

**[0035]** Während des Extrusionsvorgangs wird die durch die Emulsion und das hydrophile Polymer bereitgestellte Mischung durch Düsenlöcher mit vorbestimmtem Durchmesser, der im Bereich von 0,250 bis 10 mm und bevorzugt 0,5 bis 1,0 mm liegt, hindurchgedrückt, obwohl höhere oder niedrigere Düsenlochdurchmesser möglich sind. Die dabei entstehenden Extrusionsdrucke, die im Düsenkopf gemessen werden, liegen zwischen 0,1 und 100 × 10<sup>5</sup> Pa, bevorzugt zwischen 1 und 10 × 10<sup>5</sup> Pa. Der Düsenkopf ist mit einem rotierenden Schneidmesser oder irgendeiner Schneidevorrichtung ausgestattet, die es erlaubt, die Schmelze zu zerhacken, während sie aus der Düse austritt, bevorzugt während sie noch verformbar ist, wie in WO 01/17372 offenbart,

deren Inhalt hier summarisch eingefügt wird. Das Formen des extrudierten Produkts, während es noch verformbar ist, hat den Vorteil des Minimierens des Oberflächenöls des Endprodukts. Des Weiteren weist das granuläre Abgabesystem, das vorteilhafterweise durch das erfindungsgemäße Verfahren zubereitet wird, eine optimierte Retention von Parfüm- oder Geschmacksbestandteilen auf.

**[0036]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Zusammensetzung des extrudierten Granulats auf einer Gewichtsbasis 3 bis 33% Öl, 2 bis 20% Wasser, 47 bis 97% Feststoffe, die alle anderen in Schritt a) und b) verwendeten Bestandteile einschließen sollen.

**[0037]** Das Produkt am Ende des Extrusionsvorgangs weist eine Tg auf, die über der Lagertemperatur und im Allgemein zwischen 30 und 60°C liegt, obwohl sie je nach dem verwendeten polymeren hydrophilen Material höher liegen kann. Aus diesem Grund ist am Ende des Extrusionsvorgangs, der keinen Hydratisierungsschritt zum Reduzieren der Menge an Lösungsmittelwasser involviert, das für die Bildung der in Schritt a) zubereiteten anfänglichen Öl-in-Wasser-Emulsion erforderlich ist, die Tg ausreichend hoch, um eine freifließende granuläre Emulsion zu ergeben, die bei der gewöhnlichen Lagertemperatur fest ist. Wenn die Tg sich am unteren Begrenzungsende des erlaubbaren Temperaturbereichs befindet, kann ein das Verbacken verhinderndes Mittel zum Verbessern der Fließfähigkeit des Granulats zugegeben werden.

**[0038]** Die granulären Produkte, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, können zum Verleihen oder Modifizieren der organoleptischen Eigenschaften einer umfangreichen Reihe verschiedener Speise- oder parfümierter Endprodukte verwendet werden. Auf dem Gebiet der Geschmacksstoffe können diese Konsumprodukte Nahrungsmittel, Getränke, Arzneimittel und dergleichen umfassen. Andererseits können auf dem Gebiet der Parfümherstellung die erfindungsgemäßen granulären Feststoffe vorteilhafterweise in eine Parfümzusammensetzung eingearbeitet werden, die funktionellen Produkten wie Detergentien oder Textilweichmachern zugegeben werden sollen. Andere funktionelle Parfümerieanwendungen, wie beispielsweise Seifen, Bade- oder Duschgele, Deodorants, Körperlotionen, Shampoos oder andere Haarpflegeprodukte, Haushaltsreiniger, Reinigungs- und Deodorierungsblöcke für Toilettenspülkästen können geeignete Anwendungen für die Produkte darstellen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren zubereitet werden. Diese Beispiele sind natürlich für die Erfindung weder erschöpfend noch einschränkend.

**[0039]** Die Konzentrationen, in denen die extrudierten erfindungsgemäßen Feststoffe in derartige Konsumprodukte eingearbeitet werden, variieren innerhalb eines breiten Bereichs von Werten, die von der Natur des Produkts abhängen, dem Geschmack verliehen oder das parfümiert werden soll. Typische Konzentrationen, die ausschließlich als Beispiel aufgefasst werden sollten, liegen im Bereich von Werten, der so umfangreich ist, dass er von einigen ppm bis zu 5 oder sogar 10 Gew.-% der geschmacksverleihenden oder parfümierenden Zusammensetzung oder des fertigen Konsumprodukts, in die sie eingearbeitet werden sollen, reicht. Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt. Die Temperaturen werden in Grad Celsius angegeben, und die Abkürzungen haben die im Stand der Technik allgemeine Bedeutung.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0040]** **Fig. 1** ist ein ternäres Komponentenphasendiagramm, in dem der schraffierte Bereich den Anteil des aktiven hydrophoben Bestandteils (O) (geschmacksverleihender oder parfümierender Bestandteil oder geschmacksverleihende oder parfümierende Zusammensetzung), Trägers (C) und Wassers (W) in der Ausgangsemulsion darstellt. In der Praxis wird der schraffierte Bereich durch den Anteil von 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% Öl, 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Wasser und 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Träger, auf das Gesamtgewicht der Emulsion bezogen, bestimmt.

#### AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

##### BEISPIELE 1 BIS 4

#### ZUBEREITUNG VON GRANULAREN GESCHMACKSSTOFFABGABESYSTEMEN DEM ERFINDUNGSGEMÄßEN VERFAHREN ENTSPRECHEND

**[0041]** Es wurde eine Öl-in-Wasser-Emulsion, die aus den folgenden Bestandteilen besteht, zubereitet:

Bestandteile	Gewichtsteile
Orangenöl <sup>1)</sup>	50
Wasser	25
Hi-Cap® 100 <sup>2)</sup>	23
Glycerin	2
Gesamt	100

1) Orangengeschmacksstoff 51941 A; Ursprung: Firmenich SA, Genf, Schweiz

2) Ursprung: National Starch, USA

**[0042]** Die Emulsion wurde durch eine Zahnradpumpe in einen Extruder injiziert und mit Maltodextrinen verschiedener Molmassen in vier verschiedenen Versuchen, wie unten in Tabelle 1 aufgeführt, gemischt. In den vier Beispielen stellte die Ausgangsemulsion 17 Gew.-% des endgültig extrudierten Produkts und Maltodextrin 83 Gew.-% des endgültigen Produkts dar.

**[0043]** Bei jedem Versuch wurde die Emulsions-/Maltodextrinmischung durch eine Düse von 1 mm extrudiert und an der Vorderseite der Düse mit Hilfe eines rotierenden Schneidwerks granuliert. Etwas zusätzliches Wasser wurde in den Beispielen 3 und 4 injiziert.

**[0044]** In Tabelle 1 ist für jedes Endprodukt der Ölgehalt (O), der Wassergehalt (W) und die Glasübergangstemperatur (Tg) aufgeführt. Es scheint, als ob die Retention von Orangenöl, wie durch Dampfdestillationstechnik bestimmt, in der Nähe des theoretischen Werts von 8,3%, der bei einer 100%-igen Retention zu erwarten ist, lag.

TABELLE 1

ÖLGEHALT, WASSERGEHALT UND TG-WERTE FÜR VIER ABGABESYSTEME, DIE DEM ERFINDUNGSGEMÄßEN VERFAHREN ENTSPRECHEND ZUBEREITET WORDEN SIND

Beispiel	Maltodextrin	Ölgehalt [%]	Wassergehalt [%]	Tg [°C]
1	Glucidex IT 19 <sup>1)</sup>	8,3	7,5	49
2	Glucidex 12 Maltodextrin <sup>1)</sup>	8,1	8,4	54
3	Glucidex 6 <sup>1)</sup>	7,9	12,3	45
4	Paselli SA2 <sup>2)</sup>	8,1	15,1	26

1) Ursprung: Roquette, Frankreich

2) Ursprung: Avebe, Niederlande

BEISPIEL 5

ZUBEREITUNG EINES GRANULAREN PARFÜMABGABESYSTEMS DEM ERFINDUNGSGEMÄßEN VERFAHREN ENTSPRECHEND

**[0045]** Es wurde ein Öl-in-Wasser-Emulsion, die aus den folgenden Bestandteilen besteht, zubereitet:



Bestandteile	Gewichtsteile
Parfüm <sup>1)</sup>	46,7
Wasser	23,2
Hi-Cap® 100 <sup>2)</sup>	30,0
Farbstoff <sup>3)</sup>	0,1
Gesamt	100

1) Referenz 129022B; Ursprung: Firmenich SA, Genf, Schweiz

2) Ursprung: National Starch, USA

3) Ursprung: CIBA, Schweiz

**[0046]** Die Emulsion wurde in einen Extruder injiziert, wie in Beispiel 1 beschrieben, und mit einer Mischung von Maltodextrin und Gleitmitteln folgender Zusammensetzung gemischt:

Bestandteile	Gewichtsteile
Maltodextrin 2DE	98
Mischung von Citrem® <sup>1)</sup> /fraktioniertem Kokosnussöl <sup>2)</sup> von 1:1	2
Gesamt	100

1) Ursprung: Danisco, Dänemark

2) Ursprung: Stearinerie-Dubois

**[0047]** Die Ausgangsemulsion stellte 19 Gew.-% des endgültigen extrudierten Produkts dar. Die Mischung wurde unter Anwendung einer Düse von 2 mm extrudiert und an der Vorderseite der Düse mit Hilfe eines rotierenden Schneidewerks granuliert.

**[0048]** Das am Ende des Vorgangs erhaltene freifließende Pulver war durch einen Wassergehalt von 13,45% und eine Glasübergangstemperatur von 34,9°C gekennzeichnet. Die Ölverluste waren sehr gering.

### Patentansprüche

1. Verfahren für die Zubereitung eines granularen Abgabesystems für einen hydrophoben Bestandteil oder eine hydrophobe Zusammensetzung, das Folgendes umfasst:

a) das Zubereiten einer konzentrierten hochviskosen Öl-in-Wasser-Emulsion bestehend aus 30–70 Gew.-% eines hydrophoben Bestandteils oder einer hydrophoben Zusammensetzung, 15–35 Gew.-% Wasser und 15–35 Gew.-% eines Trägers durch Dispergieren des hydrophoben Bestandteils oder der hydrophoben Zusammensetzung in einer wässrigen Lösung des Trägers;

b) kontinuierliches Mischen durch Extrusion der hochviskosen Emulsion mit einem hydrophilen Polymer und Extrudieren der dabei gebildeten Mischung durch mindestens ein Düsenloch vorbestimmter Größe, um ein granuläres Abgabesystem für einen hydrophoben Bestandteil oder eine hydrophobe Zusammensetzung zu erhalten;

wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass die in Schritt a) zubereitete Emulsion a) mindestens 15 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Emulsion bezogen, von Emulgator umfasst ausgewählt aus der Gruppe von Hydrokolloiden wie Gummiarabicum und Gelatine, chemisch modifizierten Biopolymeren wie Octenylsuccinatstärkehydrolysaten, Celluloseester von Nahrungsmittelqualität oder monomeren Tensiden wie Saccharose- oder Sorbitestern von Fettsäuren, oder Lecithinen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus einem Emulgator besteht.

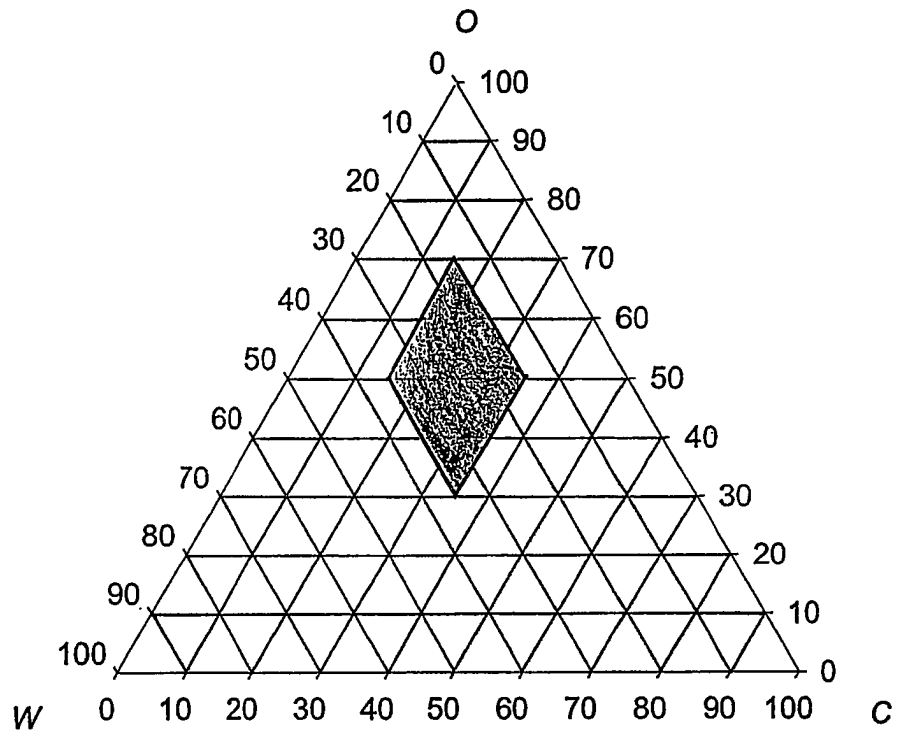
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger einen Emulgator in Beimischung zu einem wasserlöslichen Monomer, Oligomer oder einem Polymer umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator ein wasserlösliches Polymer ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus Gummiarabicum, Gelatine und Octenylsuccinatstärkehydrolysat.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Bestandteil oder die hydrophobe Zusammensetzung ein geschmacksverleihender oder parfümierender Bestandteil oder eine geschmacksverleihende oder parfümierende Zusammensetzung ist, gekennzeichnet durch einen Hildebrand-Löslichkeitsparameter  $\delta$  von weniger als  $30 \text{ [MPa]}^{1/2}$ .
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile Polymer ein thermoplastisches Polymer ist, gekennzeichnet durch einen Hildebrand-Löslichkeitsparameter  $\delta$  von mehr als  $20 \text{ [MPa]}^{1/2}$ .
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die am Ende von Schritt b) bereitgestellte extrudierte Mischung direkt beim Austreten aus dem Düsenloch zerhackt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das die in Schritt a) zubereitete Emulsion eine derartige Glasübergangstemperatur  $T_g$  aufweist, dass die Differenz  $(T - T_g)$  positiv ist, jedoch unter  $100^\circ\text{C}$  liegt, wenn  $T$  eine Lagertemperatur ist, die zwischen  $10$  und  $30^\circ\text{C}$  liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz  $(T - T_g)$  positiv ist, jedoch unter  $50^\circ\text{C}$  liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Öl-in-Wasser-Emulsion eine Viskosität von mehr als  $10^3 \text{ cP}$  aufweist.
12. Granulares Abgabesystem, das leicht durch ein Verfahren wie in Anspruch 1 definiert erhalten werden kann.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1