



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 04 995 T2 2005.07.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 265 645 B1**

(51) Int Cl.7: **A61L 9/012**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 04 995.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR01/00798**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 917 168.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/070283**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.03.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.07.2005**

(30) Unionspriorität:
0003535 20.03.2000 FR

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

(73) Patentinhaber:
V.Mane Fils, Bar sur Loup, FR

(72) Erfinder:
**MANE, Jean, F-06130 Grasse, FR; BLEUEZ, Loic,
F-06700 Saint Laurent du Var, FR; DELPECH, Guy,
F-06130 Grasse, FR; HOC, Nathalie, F-06130
Grasse, FR; HANNETEL, Jean-Michel, F-06130
Grasse, FR; DAILLAND, Pascal, F-06130 Grasse,
FR**

(74) Vertreter:
Bockermann, Ksoll, Griepenstroh, 44791 Bochum

(54) Bezeichnung: **FESTE PARFÜMZUSAMMENSETZUNG IN FORM VON MIKROKUGELN UND DEREN VERWEN-
DUNG**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft feste Parfümzusammensetzungen in Form von Mikrokugeln. Diese Zusammensetzungen ermöglichen, einen aromatischen Grundstoff, der flüchtig oder sogar sehr leicht flüchtig ist, in kontrollierter Weise über einen sehr langen Zeitraum freizusetzen (Remanenz), und können selbst in einem aggressiven Medium, folglich mit vielen üblichen kosmetischen Trägersubstanzen oder in Haushaltsprodukten wie etwa Waschmitteln, verwendet werden.

[0002] Parfümzusammensetzungen, d. h. Zusammensetzungen, die flüchtige aromatische Grundstoffe enthalten, werden schon lange und in zahlreichen Produkten eingesetzt, vor allem in Kosmetikprodukten und Pflegemitteln.

[0003] Dennoch wird immer noch danach gestrebt, die Duftwirkung dieser Zusammensetzungen zu bewahren oder zu verbessern, insbesondere die Remanenz des Dufts. In den herkömmlichen Formulierungen haben die aromatischen Grundstoffe nämlich eine sehr kurze Remanenz auf der Haut oder auf den Haaren, insbesondere auf Grund ihrer Flüchtigkeit, die mitunter sehr hoch ist. Nun ist es aber wichtig, insbesondere im Bereich der Körper- und Schönheitspflege, aber auch bei den Haushaltsprodukten, über Zusammensetzungen zu verfügen, deren angenehmer Duft lange anhält.

[0004] Außerdem sind zahlreiche Trägersubstanzen, die in Zusammensetzungen zur Körper- und Schönheitspflege oder in Haushaltsprodukten verwendet werden, aggressive Medien, welche die aromatischen Grundstoffe, die empfindliche Zusammensetzungen sind, abbauen oder verändern können. Dies ist insbesondere bei Zusammensetzungen auf der Basis von Thioglykolaten, α -Hydroxysäure, Wasserstoffperoxiden, Aminoverbindungen, Ammoniak, Dihydroxyaceton, Sonnenstrahlenschutzfiltern, Aluminiumsalzen oder starken Basen der Fall. Es ist folglich ganz genauso wichtig, über flüchtige aromatische Grundstoffe in einer solchen Form verfügen zu können, dass sie ihre Dufteigenschaften, insbesondere die Remanenz des Dufts, selbst in derartigen aggressiven Medien bewahren. Dies ermöglicht, sie im Zusammenhang mit einer größeren Anzahl von kosmetischen Trägersubstanzen oder üblichen Haushaltsprodukten und folglich bei einer größeren Anzahl von Verwendungszwecken in der Kosmetikindustrie und der Haushaltsproduktindustrie zu verwenden.

[0005] Um diesen ständig zunehmenden Bemühungen um die Bewahrung des Dufts in der Zubereitung oder endgültigen Zusammensetzung und um die Erhöhung der Remanenz dieses Dufts gerecht zu werden, hat der Anmelder folglich angestrebt, eine Zusammensetzung zu entwickeln, die eine Trägersubstanz für den Transport von flüchtigen aromatischen Molekülen oder Grundstoffen integriert, die in der Lage ist, sie vor dem umgebenden Medium zu schützen und die die Bewahrung sowie die Remanenz des Dufts begünstigt.

[0006] Er hat festgestellt, dass diese Ziele durch eine Vereinigung des flüchtigen aromatischen Grundstoffs oder der flüchtigen aromatischen Grundstoffe mit einer schmelzbaren kosmetischen Trägermasse oder schmelzbaren kosmetischen Trägermassen und eine Darstellung in Form von festen, stabilen Mikrokugeln bei einer erhöhten Remanenz erreicht werden könnten.

[0007] In Abhängigkeit von der Wahl der Verbindungen ermöglicht die Zusammensetzung gemäß der Erfindung eine Freisetzung von flüchtigen aromatischen Grundstoffen, die zwei- bis zwanzigmal länger andauert als jene der auf herkömmliche Weise aufbereiteten gleichen aromatischen Grundstoffe, beispielsweise in Form einer alkoholischen Lösung, mit einer sofortigen Freisetzung. So weist die Zusammensetzung gemäß der Erfindung eine erhöhte Remanenz auf, d. h. sie ermöglicht, die Remanenz eines Parfüms, beispielsweise in einem Hydrogel oder in einer anderen Kosmetik- oder Haushaltsprodukt-Trägersubstanz, signifikant zu verbessern.

[0008] Ein weiterer Vorteil der Zusammensetzung gemäß der Erfindung ist, dass sie die Verwendung von flüchtigen aromatischen Grundstoffen ermöglicht, die als instabil in einem sehr aggressiven Medium angesehen werden und die derzeit folglich überhaupt nicht oder nicht wirkungsvoll eingesetzt werden. Sie verlieren nämlich ihre Dufteigenschaften und folglich ihren Nutzen, wenn sie auf herkömmliche Weise aufbereitet werden. Die Möglichkeit, sie in derartigen Medien zu verwenden, hat eine Zunahme der Kreativität hinsichtlich der olfaktorischen Ausrichtungen zur Folge, wovon die Parfümierung von schwierigen kosmetischen Trägersubstanzen oder Haushaltsprodukten betroffen ist: Es werden viel mehr aromatische Grundstoffe und kosmetische Trägersubstanzen oder Trägersubstanzen von Haushaltsprodukten, die verwendet werden können, zur Auswahl stehen.

[0009] Es sind bereits Aufmachungen von chemischen Produkten in Mikrokugelform bekannt. Jedoch handelt

es sich dabei oftmals um anorganische Produkte, wie etwa Düngemittel, die kaum auf Wärme oder Feuchtigkeit reagieren, die folglich wenig empfindlich sind und die einfach für eine größere Einfachheit der Anwendung in diese Mikrokugelform gebracht worden sind.

[0010] Außerdem sind Aufmachungen von pharmazeutischen Hauptwirkstoffen in Mikrokugelform bekannt. Die in diesem Bereich aufgetretenen Probleme sind jedoch speziell und von den durch die Verwendung von flüchtigen Grundstoffen hervorgerufenen Problemen verschieden. Auf dem Gebiet der Pharmazie handelt es sich nämlich darum, die Freisetzungskinetik eines Hauptwirkstoffs abzuwandeln, ohne seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und damit seine pharmakologische Wirksamkeit zu verändern. Das Problem der Flüchtigkeit des Grundstoffs wird folglich nicht angegangen.

[0011] Demzufolge sind die Produktaufmachungen in Form von festen Mikrokugeln des Standes der Technik nur für eine Erleichterung der Anwendung oder für eine Abwandlung der Freisetzungskinetik eines Hauptwirkstoffs, der Teil einer pharmazeutischen Zusammensetzung ist, konzipiert. Die Probleme, die mit der Flüchtigkeit der Grundstoffe und mit ihrer Medienempfindlichkeit im Zusammenhang stehen, sind nicht gestellt und erst recht nicht gelöst worden.

[0012] Im Fall von parfümierten Zusammensetzungen ermöglicht die Aufmachung in Form von festen Mikrokugeln gleichzeitig, die flüchtigen Verbindungen in Form zu bringen, diese Verbindungen vor Oxydationsercheinungen und anderen Veränderungen zu schützen, eine erhöhte Remanenz zu erhalten und die Zusammensetzung mit üblichen Kosmetik- oder Haushaltsprodukt-Trägersubstanzen, selbst wenn sie aggressiv sind, verwenden zu können. Daneben weisen die Mikrokugeln noch den Vorteil auf, dass sie ein interessantes Erscheinungsbild bieten, eine gleichmäßige Verteilung hinsichtlich des Durchmessers und der Form haben und verschiedene Kornklassen nebeneinander vorliegen lassen können.

[0013] Die Erfindung hat folglich eine feste Parfümzusammensetzung mit verbesserter Remanenz in Form von Mikrokugeln, derart, wie sie im Anspruch 1 definiert ist, zum Gegenstand, die insbesondere einen flüchtigen aromatischen Grundstoff oder ein Gemisch aus flüchtigen aromatischen Grundstoffen sowie eine oder mehrere schmelzbare Trägermassen enthält. Außerdem hat sie das Verfahren zur Herstellung einer derartigen Zusammensetzung, derart, wie es im Anspruch 15 definiert ist, sowie eine Formulierung eines Kosmetik- oder Haushaltsprodukts, das eine derartige Zusammensetzung enthält (siehe Anspruch 12), zum Gegenstand.

[0014] Der Ausdruck "flüchtiger aromatischer Grundstoff" soll in der vorliegenden Anmeldung unterschiedslos einen flüchtigen aromatischen Grundstoff oder ein Gemisch aus flüchtigen aromatischen Grundstoffen bezeichnen.

[0015] Eine schmelzbare Trägermasse ist eine Trägermasse, die unter der Wirkung von Wärme in den flüssigen Zustand übergeht. Die verwendbaren schmelzbaren Trägermassen sind schmelzbare Trägermassen, die kosmetische Qualität haben oder für eine Verwendung in Haushaltsprodukten ausgelegt sind, d. h., als nicht einschränkende Beispiele, Detergenzien (pulverförmiges oder flüssiges Waschmittel), Weichspüler, Textilbehandlungsprodukte.

[0016] Der in der Zusammensetzung gemäß der Erfindung verwendete flüchtige aromatische Grundstoff kann jedes aromatische d. h. duftende Molekül sein, wobei es sich jedoch nicht unbedingt um ein im chemischen Sinne aromatisches Molekül handelt. Beispielsweise wird ein aromatischer Grundstoff ausgewählt werden können aus:

- den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Terpen-Kohlenwasserstoffen und/oder Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen und insbesondere den ätherischen Ölen, die diese Moleküle enthalten, vor allem den ätherischen Ölen der Zitrusfrüchte (Zitrone, Orange, Pampelmuse, Bergamotte), der Muskatnuss,
- den aromatischen Alkoholen und insbesondere Benzylalkohol, Phenylethylalkohol, Phenylpropylalkohol,
- den zyklischen oder azyklischen, gesättigten oder ungesättigten, primären oder sekundären oder tertiären nicht aromatischen Alkoholen und insbesondere Linalool, Citronellol, Geraniol, Nerol, 2,6-Dimethyl-7-okten-2-ol, Terpeneol, den azyklischen Fettalkoholen, deren Kette 4 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst,
- den Aldehyden und insbesondere den azyklischen gesättigten oder ungesättigten Fettaldehyden, deren Kohlenstoffkette 4 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst, den aromatischen Aldehyden wie Zimtaldehyd, α -Amylzimtaldehyd, α -Hexylzimtaldehyd, Butylphenylmethylpropional (unter der Marke Liliäl bekannt), den aromatischen Phenolaldehyden, wie etwa Vanillin und Ethylvanillin,
- den Phenolen und insbesondere den aromatischen Phenolen wie etwa Eugenol, Isoeugenol sowie ihren Methylethern,
- den Karboxylsäuren, hauptsächlich in folgender Form:

- den Estern und insbesondere den Essigsäureestern von Benzylalkohol, Geraniol, Citronellol, Nerol, Terpineol, Borneol, Linalool,
- den Estern aromatischer Säuren wie etwa den Benzoaten und den Salicylaten sowie den mit Alkoholen der aliphatischen Reihe veresterten Cinnamaten, die eine Kohlenstoffkette mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen besitzen,
- den aromatischen Phenolsäuren, hauptsächlich in ihrer milchigen/aromatischen Form, wie etwa Cumarin und Dihydrocumarin,
- den Karboxylsäurealkoholen in ihrer milchigen Form und insbesondere γ -Oktan-, γ -Nonan-, γ -Undekan-, γ -Dodekan-, δ -Dekan-, δ -Undekan-, δ -Dodekan-Laktone in ihrer gesättigten oder ungesättigten Form sowie den makrozyklischen Laktonen, deren Kohlenstoffkette 12 bis 16 Kohlenstoffatome enthält,
- den Ethern und aromatischen und/oder nicht aromatischen Acetalen in ihrer azyklischen oder zyklischen Form und insbesondere den Acetalen der Aldehyde mit einer Kohlenstoffkette, die 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, sowie den substituierten oder nicht substituierten, Furan oder Pyran enthaltenden zyklischen Ethern;
- den ein Stickstoffatom enthaltenden heterozyklischen Verbindungen und insbesondere den Indolderivaten sowie den zwei Stickstoffatome enthaltenden heterozyklischen Verbindungen und insbesondere den Derivaten der Pyrazin-Reihe,
- den Ketonen und insbesondere den aromatischen Ketonen, wie etwa 4-(p-Hydroxyphenyl)-2-butanon, und den zyklischen oder nicht zyklischen, gesättigten oder ungesättigten, nicht aromatischen Ketonen,
- den aromatischen oder nicht aromatischen Sulfiden, Disulfiden und Merkaptanen.

[0017] Die Zusammensetzung gemäß der Erfindung umfasst außerdem eine oder mehrere schmelzbare Trägermassen, die kosmetische Qualität haben oder für eine Verwendung in Haushaltsprodukten ausgelegt sind.

[0018] Die verwendbaren schmelzbaren Trägermassen sind die Trägermassen, die sich dafür eignen, gleichzeitig den Schutz des aromatischen Grundstoffes, die kontrollierte Freisetzung und die Formung in Mikrokgelform zu ermöglichen. Sie können ausgewählt werden aus:

- den Fettalkoholen wie etwa Cetylalkohol, Behenylalkohol, Cetostearylalkohol, Stearylalkohol,
- den Fettsäuren wie Stearinsäure, Myristinsäure, Behensäure, Palmitinsäure,
- den Estern des Glycerins wie etwa Palmitostearate von Glycerin, Stearat von Glycerin, Glycerintribehenat,
- den wasserstoffhaltigen Ölen wie etwa wasserstoffhaltigem Rizinusöl, wasserstoffhaltigem Palmöl, wasserstoffhaltigem Maisöl, wasserstoffhaltigem Jojobaöl,
- den Salzen der Fettsäuren wie etwa Magnesiumstearat, Calciumstearat, Natriumstearat,
- den Wachsen wie etwa den mikrokristallinen Wachsen, weißem Bienenwachs, Carnaubawachs, Paraffin,
- den Polyoxyethylenglykolen mit hohem Molekulargewicht, die unter dem Namen CARBOWAX gehandelt werden,
- den pflanzlichen Fetten wie etwa Shea-Butter, Monoi-Öl,
- den Fettsäureestern wie etwa Isopropylmyristat, Cetylpalmitat, Glycerinstearat, Isopropylpalmitat,
- den Alkylmethylsiloxanen wie etwa Stearyl-Dimethicon, Cetyl-Dimethicon.

[0019] Vorzugsweise werden mindestens 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 60 bis 90%, noch besser 70 bis 80% an Trägermasse(n) verwendet.

[0020] Vorzugsweise werden 0,1 bis 60%, besser 10 bis 40% und noch besser 20 bis 30% an aromatischem Grundstoff verwendet.

[0021] Bestimmte Trägermassen eignen sich besonders gut für den Erhalt einer Verzögerungswirkung, d. h. einer verzögerten Freisetzung des aromatischen Grundstoffes. Nicht beschränkend können Fettsäuren, Glycerinester, wasserstoffhaltige Öle, Wachse, Alkylmethylsiloxane und veresterte Polyoxyethylenglykole angeführt werden.

[0022] Der Fachmann wird selbstverständlich die Trägermasse oder Trägermassen derart wählen, dass sie in Bezug auf den flüchtigen aromatischen Grundstoff reaktionslos sind.

[0023] Die Zusammensetzung gemäß der Erfindung eignet sich vor allem für sehr leicht flüchtige aromatische Grundstoffe, die besonders empfindlich und schwer zu fixieren sind. Dies ist insbesondere bei 2,6-Dimethyl-7-okten-2-ol (unter der Marke Dihydromyrcenol bekannt) oder bei Methyl-dihydrojasmonat (unter der Marke Hedione bekannt) der Fall.

[0024] Das 2,6-Dimethyl-7-okten-2-ol oder das Methyl-dihydrojasmonat wird vorzugsweise mit einer oder mehreren der folgenden Trägermassen verwendet: Salze von Fettsäuren, Glycerinester, wasserstoffhaltige Öle, Alkylmethylsiloxane, Wachse, veresterte Polyoxyethylene, pflanzliche Fette.

[0025] Besonders bevorzugt wird mit 2,6-Dimethyl-7-okten-2-ol ein Gemisch aus Wachsen mit einem Alkylmethylsiloxan verwendet. Insbesondere wird ein Trägermassengemisch bevorzugt, das mindestens 20 eines Alkylmethylsiloxans enthält.

[0026] Das Verfahren zum Herstellen von Zusammensetzungen gemäß der Erfindung ist nachstehend im Einzelnen erörtert. Vereinfacht wird der aromatische Grundstoff mit einer oder mehreren schmelzbaren Trägermassen in geschmolzenem Zustand derart gemischt, dass eine Schmelze gebildet wird. Anschließend wird die Schmelze durch eine Düse gepresst, und die gewonnenen Mikrokugeln werden abgekühlt. Es ist unerlässlich, im Verlaufe des Verfahrens keine zu hohen Temperaturen über einen zu langen Zeitraum anzuwenden, damit der flüchtige aromatische Grundstoff keinen Schaden nimmt. Genauer gesagt ist bekannt, dass die duftenden Grundstoffe weder zu hohen Temperaturen, noch einem zu lange andauernden Erhitzen ausgesetzt werden dürfen (Maximaltemperatur 70 bis 100°C, je nach der Dauer des Erhitzens, die im Bereich zwischen einigen Sekunden und 4 Stunden enthalten sein kann), damit sie sich nicht verändern und ihre Eigenschaften und folglich ihren Nutzen verlieren. Demzufolge wird jedes Herstellungsverfahren diese Beschränkung berücksichtigen müssen.

[0027] Mitunter ist es wünschenswert, zu dem aromatischen Grundstoff und der Trägermasse oder den Trägermassen, d. h. zu der Schmelze, weitere Komponenten hinzuzufügen.

[0028] So kann man ein in der Schmelze lösliches oder dispergierbares Polymer oder mehrere davon hinzufügen. Diese Polymere werden ermöglichen, eine kontrollierte und variierbare Auflösung der Mikrokugeln bei ihrer Verwendung in einer kosmetischen Zusammensetzung zu begünstigen. Es kann sich dabei um jedes geeignete Polymer handeln, etwa um:

- Zellulosederivate (Hydroxypropylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose, Hydroxyethylzellulose, Ethylzellulose, Carboxymethylzellulose),
- Acrylharze,
- Polyvinylacetate,
- Allyl-Methacrylate-Kreuzpolymere,
- Harze aus Polyalkylen (Ethylen-Propylen), aus Polylaktid, aus Maleinsäuranhydrid, aus Silikon.

[0029] Außerdem kann man der Schmelze einen oder mehrere mineralische Zusatzstoffe zusetzen, die im Zusammenwirken mit den Trägermassen ermöglichen, das Festwerden der Mikrokugeln zu beschleunigen, insbesondere dann, wenn die aromatischen Grundstoffe eine Unterkühlungserscheinung zeigen. Als Beispiele können die folgenden Zusatzstoffe angeführt werden:

- Siliziumdioxid,
- anorganische Oxide wie Titanoxid, Eisenoxid,
- Phosphate,
- Karbonate
- Tone,
- Talk.

[0030] Um die Dispersion oder die Löslichkeit des aromatischen Grundstoffs in der Trägermasse oder den Trägermassen zu verbessern, ist es mitunter zweckmäßig, einen grenzflächenaktiven Stoff oder mehrere davon zuzugeben. Derartige Tenside werden beispielsweise aus Propylenglykoldicaprylat/dicaprat, Estern von Sorbitan, Polyethoxylen-Alkoholen, Glykolen wie etwa Glycerin oder Dipropylenglykol ausgewählt.

[0031] Außerdem wird man der Zusammensetzung auch ein Antioxidans, wie etwa Vitamin E, und gegebenenfalls einen Farbstoff hinzufügen können.

[0032] Folglich umfasst die Zusammensetzung gemäß der Erfindung

- einen flüchtigen aromatischen Grundstoff oder ein Gemisch aus flüchtigen aromatischen Grundstoffen,
- eine oder mehrere schmelzbare Trägermassen,
- eventuell ein oder mehrere in der Schmelze der Präparatbestandteile dispergierbare Polymere,
- eventuell einen oder mehrere mineralische Zusatzstoffe,
- eventuell ein oder mehrere Tenside,
- eventuell ein oder mehrere Antioxidantien,

– eventuell einen oder mehrere Farbstoffe.

[0033] Wie weiter oben ausführlich dargelegt ist, besteht das Verfahren zur präparativen Darstellung der Mikrokugeln darin, eine Schmelze aus der Trägermasse oder den Trägermassen sowie eventuellen weiteren Komponenten herzustellen und dann diese Schmelze mit dem flüchtigen aromatischen Grundstoff zu mischen. Diese Schmelze kann durch separates Schmelzen der verschiedenen Bestandteile, gefolgt von ihrem Mischen mit dem aromatischen Grundstoff oder durch Schmelzen der Mischung der Bestandteile und anschließendes Mischen mit dem aromatischen Grundstoff hergestellt werden. Die gegebenenfalls unlöslichen oder besonders leicht flüchtigen Komponenten werden am Ende des Schmelzvorgangs hinzugefügt, so dass eine homogene Masse erhalten wird.

[0034] Die Auswahl des aromatischen Grundstoffs und der verschiedenen Komponenten der Schmelze erfolgt durch den Fachmann in Abhängigkeit von der Kompatibilität der Bestandteile, der Viskosität des Gemischs, der Löslichkeit des aromatischen Grundstoffs in Fett, der Partikelgröße eventueller unlöslicher Verbindungen, vom Schmelzpunkt des aromatischen Grundstoffs, von den Abmessungen der angestrebten Mikrokugeln, vom Anteil des darin einzuschließenden aromatischen Grundstoffs, von der angestrebten Freisetzungzeit des aromatischen Grundstoffs und vom angestrebten Schmelzpunkt der Mikrokugeln.

[0035] Die Mikrokugeln gemäß der Erfindung werden einen Schmelzpunkt haben können, der zwischen 10°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 25°C und 70°C und noch günstiger zwischen 30°C und 40°C oder 50°C und 60°C enthalten ist. Die Lagerungsbedingungen der Mikrokugeln werden von ihrem Schmelzpunkt abhängen. Mikrokugeln mit einem hohen Schmelzpunkt werden bei höheren Temperaturen aufbewahrt werden können als Mikrokugeln mit einem niedrigen Schmelzpunkt. Zum Beispiel werden Mikrokugeln mit einem Schmelzpunkt von 25°C bis 30°C vorzugsweise bei einer Temperatur unter 10°C aufbewahrt und gehandhabt werden, oder sie werden in ein Hydrogel eingebettet werden.

[0036] Bevorzugt wird der Durchmesser der Mikrokugeln gemäß der Erfindung zwischen 5 µm und 5 mm, noch stärker bevorzugt zwischen 10 µm und 4 mm und am günstigsten zwischen 10 µm und 1500 µm enthalten sein. Allgemein gilt: Je höher der Schmelzpunkt der Mikrokugeln sein wird, desto kleiner werden die Mikrokugeln vorzugsweise sein, um der Haut eine maximale Oberfläche für den Wärmeaustausch zu bieten, der ihr schnelles Schmelzen ermöglicht.

[0037] Es können verschiedene bekannte Verfahren benutzt werden, um die Mikrokugeln gemäß der Erfindung herzustellen. Beispielsweise kann das in dem Patent FR 2 657 257 beschriebene Verfahren zum Herstellen von Mikrokugeln vorbehaltlich der Beschränkung der Maximaltemperatur und der Dauer, die mit den eingesetzten Grundstoffen vereinbar ist, verwendet werden, um die Mikrokugeln gemäß der Erfindung herzustellen. Dieses Verfahren besteht in einem ersten Schritt darin, den Hauptwirkstoff (den flüchtigen aromatischen Grundstoff) mit der Trägermasse oder den Trägermassen in geschmolzenem Zustand zu mischen, dann den Durchgang der Schmelze durch eine Düse zu erzwingen, die einer Vibration unterliegt, bevor die geformten Mikrokugeln in einer Kolonne mit einem Gasgegenstrom, der im unteren Teil der Kolonne eingeleitet wird und oberhalb der Düse abgezogen wird, fallen gelassen werden, so dass die Mikrokugeln im unteren Teil der Kolonne geformt sind.

[0038] Es können andere Verfahren zum Herstellen von Mikrokugeln benutzt werden, beispielsweise die Technik der Sprühkühlung unter dem gleichen Vorbehalt.

[0039] Die Zusammensetzung gemäß der Erfindung wird in der Kosmetik, d. h. in einer Zusammensetzung für den Körper, die Haut oder die Haare verwendet werden können. So könnte man sie in den folgenden, als Beispiel gegebenen kosmetischen Zusammensetzungen verwenden:

- in parfümierenden Produkten wie etwa dem Feststoffparfüm,
- in Körper- und Gesichtspflegeprodukten wie Milch, Creme und Hydrogel,
- in abspülbaren schäumenden Produkten wie Shampoo und Duschgel,
- in Konditionierprodukten wie etwa Haarfestigergel und Haarspülungsprodukten,
- in Sonnencremes.

[0040] Außerdem kann sie für die Herstellung von Haushaltsprodukten, wie beispielsweise Detergenzien, pulverförmigen oder flüssigen Waschmitteln, Weichspülern, verwendet werden.

BEISPIEL 1

[0041] Die sehr leicht flüchtigen Grundstoffe, die Duftnoten von Alpenveilchen, Maiglöckchen, Jasmin, Gardenie, Rosenblatt und Mandarine bilden, sind geschützt, wenn sie in Mikrokugeln gemäß der Erfindung verwendet werden. Bei einem Test, bei dem sie einen Monat lang 50°C ausgesetzt sind, sind sie beständig, und die Remanenz dieser sehr leichten Moleküle auf der Haut oder auf dem Haar ist verbessert.

BEISPIEL 2

[0042] Mikrokugeln gemäß der Erfindung werden unter Verwendung der folgenden Verbindungen präpariert:

- flüchtiger aromatischer Grundstoff oder Gemisch aus flüchtigen aromatischen Grundstoffen (Parfüm): 0,1 bis 60 Gewichtsprozent.
- Alkylmethylsiloxane: mindestens 40 Gewichtsprozent. Es kann sich beispielsweise um
- DC 2503 Cosmetic Wax von Dow Corning, das einen Schmelzpunkt von 32°C hat oder
- AMS-C30 Cosmetic Wax von Dow Corning, das einen Schmelzpunkt von 70°C hat, oder
- eine Mischung aus beiden handeln,
- weitere Verbindungen: 0 bis 49,8 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 49 Gewichtsprozent,
- Antioxidans, beispielsweise BHT oder OxyneX 2004 0 bis 0,1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 0,10 Gewichtsprozent,
- hydrophobe Farbstoffe: q. s.

[0043] Es werden Mikrokugeln, die Schmelzpunkte haben, die zwischen 25 und 70°C variieren, und einen Durchmesser aufweisen, der im Bereich zwischen 50 µm und 2 mm enthalten ist, folgendermaßen präpariert: Man erwärmt die schmelzbaren Stoffe und fügt die aromatischen Grundstoffe hinzu, um eine Mischung zu erhalten, die vollkommen flüssig ist. Das erhaltene Gemisch wird in mit Triethylcitrat vergällten Alkohol von 96° getropft, und man erhält Mikrokugeln.

[0044] Man kann eine Düse mit einem Durchmesser von 1 mm verwenden, mit oder ohne Vibrationseinrichtung, die durch ein temperaturgeregeltes Pumpsystem gespeist wird, das mit einem temperaturgeregelten Rührgefäß verbunden ist, um das Gemisch Parfüm/Alkylmethylsiloxan/weitere Bestandteile im flüssigen Zustand zu halten. Das Gemisch fällt in den Alkohol und erstarrt so, dass ideal runde Mikrokugeln gebildet werden. Das Medium, in dem der Fall erfolgt, kann in Bewegung sein und/oder kann temperaturgeregelt sein. Man wird je nach Verfahrensweise Mikrokugeln mit einem Durchmesser im Bereich zwischen 500 µm und 4 mm erhalten.

[0045] Wenn die Mikrokugeln erst einmal geformt sind, stellt man die Gesamtheit aus Mikrokugeln/Alkohol in einen Kühlschrank mit 4°C, anschließend gewinnt man die Mikrokugeln durch Filtrieren. Um Leckerscheinungen und ein Aneinanderhaften der Mikrokugeln zu vermeiden, kann Aerosil zu den Mikrokugeln hinzugefügt werden, dessen Überschuss mit kalter Luft weggeblasen wird.

[0046] Außerdem kann ein Sprühkühlungsverfahren angewendet werden, das ermöglichen wird, Mikrokugeln mit einem kleineren Durchmesser, in der Größenordnung von 50 µm bis 500 µm, zu erhalten.

Beispiel 2A

Struktur der Zusammensetzung der Mikrokugeln gemäß der Erfindung

Komponente	Hersteller	Gew.-%
Stearyl-Dimethicon (DC 2503)	Dow Corning	74,95
Vitamin-E-Acetat	BASF	5,00
Parfüm (Gemisch aromatischer Grundstoffe)	MANE	20,00
Fettlöslicher Farbstoff Bleu Covapate W 6763	Wackherr	q.s.
Antioxydants Oxynex (BHT, Ascorbylpalmitat, Citronensäure, Glycerylstearat, Propylenglykol)	Merck	0,05

[0047] Die erhaltenen Mikrokugeln sind mittels einer Düse geformt worden, haben einen Schmelzpunkt im Bereich zwischen 25 und 30°C und einen Durchmesser im Bereich zwischen 800 und 1600 µm. Sie werden bei Temperaturen unter 10°C gelagert und gehandhabt, oder sie werden in Hydrogel eingebettet. Das die Mikrokugeln enthaltende Endprodukt, d. h. das Körpergel wird in eine druckluftlose Verpackung vom Typ Magic Dispenser F der Firma WIKO abgefüllt werden können.

[0048] Diese feste Zusammensetzung wird in einem Gel für den Körper verwendet werden können, das wie folgt zusammengesetzt ist:

Komponente	Hersteller	Gew.-%
PHASE A		
Carbomer (Ultrez 10)	Gattefosse	0,30
Propylenglykol		3,50
entsalztes Wasser		q.s. 100
PHASE B		
Glyzerin		5,00
Ethanol (Alkohol 96°)		20,00
Allantoin	Merck	0,10
Dimethicon-Copolymer (Abill B 8851 D)	Goldschmidt	1,00
DMDM Hydantoin (Glydant)	Lonza	0,20
PHASE C		
Mikrokugeln entsprechend der obigen Tabelle	Mane	1,00
PHASE D		
Triethanolamin		A pH 5,0
Farbstoff	Wackherr	q.s.
PPG-7 Cetareth (Eumulgin L)	Henkel	2,00
Flüssiges Parfüm	Mane	0,30

[0049] Die Zusammensetzung der Mikrokugeln gemäß der Erfindung umfasst:

Komponente	Hersteller	Gew.-%
Stearyl-Dimethicon (DC 2503)	Dow Corning	51,95
C30-45 Alkyl-Methicon (AMS C-30)	Dow Corning	25,00
Vitamin-E-Acetat	BASF	3,00
Parfüm (Gemisch aromatischer Grundstoffe)	MANE	20,00
fettlöslicher Farbstoff (Brun Covapate W 8760)	Wackherr	q.s.
Antioxydants Oxynet (BHT, Ascorbylpalmitat, Citronensäure, Glycerylstearat, Propylenglykol)	Merck	0,05

[0050] Die erhaltenen Mikrokugeln sind mittels Sprühkühlung oder Sprühkristallisation geformt worden, haben einen Schmelzpunkt im Bereich zwischen 50 und 57°C und einen Durchmesser im Bereich zwischen 50 und 500 µm. Sie werden bei Temperaturen unter 30°C gelagert und gehandhabt, oder sie werden in Hydrogel eingebettet.

[0051] Diese feste Zubereitung wird in einem Shampoo oder Duschgel verwendet werden können.

[0052] Die Zusammensetzung eines derartigen Shampoos ist nachstehend als Beispiel gegeben:

Komponente	Hersteller	Gew.-%
PHASE A		
Carbomer (Carbopol DET 2001)	Gattefosse	1,00
Propylenglykol		10,00
entsalztes Wasser		q.s. 100
PHASE B		
TEA-Laurylsulfat (Texapon T42)	Henkel	15,00
Cocamidopropylbetain (Tegobetain HS)	Goldschmidt	5,00
Ethylenglykol (Emkanol)		2,00
DMDM Hydantoin (Glydant)	Lonza	0,20
PHASE C		

Mikrokugeln entsprechend der obigen Tabelle	Mane	1,00
PHASE D		
Triethanolamin		A pH 5,50
Farbstoff	Wackherr	q.s.
Flüssiges Parfüm	Mane	0,30

[0053] Die Zusammensetzung eines derartigen Duschgels ist nachstehend als Beispiel gegeben:

Komponente	Hersteller	Gew. -%
PHASE A		
Kreuzpolymer Acrylate/Vinylisodekanoat (Stabilen 30)	3V Sigma	0,50
Propylenglykol		2,00
entsalztes Wasser		q.s. 100
PHASE B		
Natriumlaurylsulfat (Texapon N40)	Henkel	20,00
Cocamidopropylbetain (Tegobetain HS)	Goldschmidt	5,00
Ethylenglykol (Emkanol)		2,00
DMDM Hydantoin (Glydant)	Lonza	0,20
PHASE C		
Mikrokugeln entsprechend der obigen Tabelle	Mane	1,50
PHASE D		
Natriumhydroxid (wässrige Lösung 10%)		A pH 7
Farbstoff	Wackherr	q.s.
Flüssiges Parfüm	Mane	0,70

BEISPIEL 3

[0054] Es wird ein Test durchgeführt, um die Remanenz der Mikrokugeln gemäß der Erfindung abzuschätzen. Der Test erfolgt mit einem ausgewählten Expertenkreis von 20 Personen, Parfümeuren und Gutachtern.

[0055] Bei jeder der 20 Personen wird das gleiche Parfüm in zwei verschiedenen Formen angewendet: 0,015 g flüssiges Parfüm an einem Unterarm und Mikrokugeln gemäß der Erfindung an dem anderen Unterarm. Die Bewertung der Abnahme des Dufts (in %) erfolgt durch jede Person zu verschiedenen Zeiten (in Stunden) nach der Anwendung: t = 0, 1 h, 2 h und 5 h.

[0056] Die Mittelwerte dieser Bewertungen sind in dem nachstehenden Histogramm dargestellt: weiß für das flüssige Parfüm, grau für die Mikrokugeln.

[0057] Es ist klar und deutlich zu sehen, dass die Mikrokugelform 5 h nach dem Auftragen auf die Haut eindeutig wirksamer als das flüssige Parfüm wird, was die erhöhte Remanenz der Mikrokugeln beweist.

BEISPIEL 4

[0058] Es werden Mikrokugeln gemäß der Erfindung unter Verwendung der folgenden Verbindungen hergestellt:

Komponente	Hersteller	Gew. -%
Alkylmethylsiloxane (DC 2503)	Dow Corning	45,00
Wasserstoffhaltiges Jojobawachs	Jan Dekker	35,00
Duft: Parfüm Axal	Mane	20,00

[0059] Die gemäß dem Verfahren der Erfindung gewonnenen Mikrokugeln haben einen Schmelzpunkt im Bereich zwischen 50°C und 65°C bei einem Durchmesser im Bereich zwischen 5 µm und 40 µm.

[0060] Diese Mikrokugeln werden in einen nicht konzentrierten Weichspüler für Wäsche eingebettet, dessen Zusammensetzung B nachstehend angegeben ist:

Komponente	Hersteller	Gew. -%
dihydrogeniertes Palmoylethylhydroxyethylmonium-methosulfat (Rewoquat WE 28)	Witco	5,65
entsalztes Wasser		qsp 100
Axal-Mikrokugeln	Mane	1,50

[0061] Ein weiterer Weichspüler wird hergestellt, indem die Mikrokugeln durch 0,3 Gewichtsprozent des Dufts Axal in flüssiger Form ersetzt werden (Zusammensetzung A).

[0062] Es wird ein Test der Parfümremanenz für die beiden Darstellungsformen durchgeführt, die den beiden Weichspülerzusammensetzungen A und B entsprechen. Der Test erfolgt mit einem ausgewählten Expertenkreis von 20 Personen, Parfümeuren und Gutachtern.

[0063] Er wird mit kleinen Baumwolltüchern durchgeführt, die einen herkömmlichen Waschzyklus in einer auf eine Temperatur von 45°C eingestellten Waschmaschine erfahren haben. Jede Waschmaschine enthält 2 kg Wäsche, wobei die Weichspülerbeschickung (Zusammensetzung A oder B) 100 g beträgt.

[0064] Am Ende des Waschzyklus benennt jede Person, die Teilnehmer des Panels ist, das Tuch mit dem stärksten Parfümduft. Die Bewertungen erfolgen bei t = 0 (feuchte Wäsche), dann bei t = 24, 48 und 96 Stunden (trockene Wäsche).

[0065] Die Ergebnisse sind in dem nachstehenden Histogramm aufgetragen: weiß für das flüssige Parfüm (Zusammensetzung A), grau für die Mikrokugeln (Zusammensetzung B).

[0066] Es ist klar und deutlich zu sehen, dass das Parfüm in Mikrokugelform ab dem Zeitpunkt t = 24 h wirksamer als das flüssige Parfüm wird (höhere olfaktorische Remanenz), wobei sich dieses Phänomen bei t = 48 h und t = 96 h fortsetzt.

[0067] Die vorliegende Erfindung ermöglicht folglich, die Fixierung von aromatischen Molekülen, vor allem von Molekülen, die als Kopfnote in der Parfümindustrie verwendet werden, und den Schutz dieser verwendeten Moleküle einzeln oder im Gemisch in einem Medium, das reich an hemmenden Wirkstoffen wie etwa Wasserstoffperoxid und Dihydroxyaceton sein kann, zu begünstigen.

Patentansprüche

1. Feste Parfümzusammensetzung mit erhöhter Remanenz in Form von Mikrokugeln, die eine homogene Gewichtszusammensetzung haben und einen flüchtigen aromatischen Grundstoff oder ein Gemisch aus flüchtigen aromatischen Grundstoffen sowie eine oder mehrere schmelzbare Trägermassen enthalten.

2. Parfümzusammensetzung nach Anspruch 1, die zudem mindestens einen der folgenden Bestandteile enthält:

- ein oder mehrere in der Schmelze der Präparatbestandteile dispergierbare Polymere,
- einen oder mehrere mineralische Zusatzstoffe,
- einen oder mehrere Tenside,
- ein oder mehrere Antioxidantien,
- einen oder mehrere Farbstoffe.

3. Parfümzusammensetzung entweder nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, enthaltend mindestens 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 60 bis 90%, noch besser 70 bis 80%, an Trägermasse(n).

4. Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend 0,1 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 40%, und besser 20 bis 30% an aromatischem Grundstoff.

5. Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welcher der oder einer der flüchtigen aromatischen Grundstoffe gewählt wird aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Terpen-Kohlenwasserstoffen und/oder Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen; aromatischen Alkoholen; zyklischen oder azyklischen, gesättigten oder ungesättigten, primären, sekundären oder tertiären nicht aromatischen Alkoholen; Aldehyden; Phenolen; Karboxylsäuren; aromatischen und/oder nicht aromatischen Ethern und Acetaten in ihrer azyklischen oder zyklischen Form; heterozyklischen Verbindungen mit Stickstoffatom; Ketonen; Sulfiden, Bisulfiden und aromatischen oder nicht aromatischen Merkaptanen, essentiellen ölen.

6. Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welcher die schmelzbare Trägermasse oder die schmelzbaren Trägermassen ausgewählt werden aus: Fettalkoholen; Fettsäuren; Glycerinestern; hydrierten Fetten; Fettsäuresalzen; Wachsen; Polyoxiäthylenglykole mit höherem Molekulargewicht; pflanzlichen Fetten, Fettsäureestern; Alkylmethylsiloxanen.

7. Parfümzusammensetzung nach Anspruch 6, die mindestens ein Alkylmethylsiloxan als Trägermasse enthält.

8. Parfümzusammensetzung nach Anspruch 7, bei der das Alkylmethylsiloxan in einer Menge von mindestens 20 Gewichtsprozenten vorliegt.

9. Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der oder einer der aromatischen Grundstoffe 2,6-Dimethyl-7-Okten-2-ol oder Methylidihydrojasmonat ist.

10. Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, welche in Form von Mikrokugeln mit einem Durchmesser von zwischen 5 µm und 5 mm, vorzugsweise zwischen 10 µm und 4 mm und noch besser zwischen 10 µm und 1500 µm vorliegt.

11. Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei welcher die Mikrokugeln einen Schmelzpunkt zwischen 10°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 25°C und 70°C, besser noch zwischen 25°C und 30°C oder 50°C und 60°C aufweisen.

12. Kosmetische Zusammensetzung oder Haushaltsprodukt, enthaltend eine Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 12 als Auswahl von parfümierenden Produkten wie Feststoffparfüm; Körper- und Gesichtspflegeprodukten wie Milch, Creme und Hydrogel; abspülbaren, schäumenden Produkten wie Shampoo und Duschgel; Konditionierprodukten wie Haarfestigergel und Haarspülungsprodukte; Sonnencremes.

14. Haushaltsprodukt nach Anspruch 12 als Auswahl von Waschmitteln, Weichspülern, Textilbehandlungsprodukten.

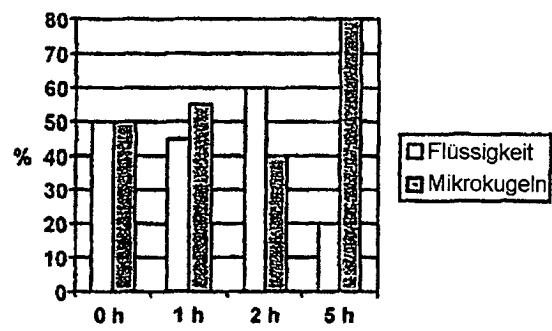
15. Verfahren zur Herstellung einer Parfümzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Grundstoff mit der Trägermasse oder den Trägermassen in geschmolzenem Zustand und den übrigen Verbindungen derart gemischt wird, dass man eine Schmelze erhält, dass die Schmelze durch eine Düse gepresst wird und die entstandenen Mikrokugeln so abgekühlt werden, dass man feststoffliche Erzeugnisse erhält, wobei die im Verlaufe des Verfahrens erreichte Temperatur 70 bis 100°C beträgt, in Abhängigkeit von der Dauer der Erhitzung, welche zwischen einigen Sekunden und 4 Stun-

den liegt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Histogramm 3 :



Histogramm 4 :

