

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Dezember 2011 (15.12.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/154421 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 13/18 (2006.01) *A61K 9/50* (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01) *C09B 67/00* (2006.01)
A23L 1/22 (2006.01) *C11D 3/50* (2006.01)
A23P 1/04 (2006.01) *D06M 23/12* (2006.01)
A61K 8/11 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/059423

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2011 (08.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10165347.5 9. Juni 2010 (09.06.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DREHER, Jing** [CN/
DE]; König-Karl-Str. 87, 70372 Stuttgart (DE). **LAU-
BENDER, Matthias** [DE/DE]; Gönheimer Weg 14,
67105 Schifferstadt (DE). **KUTSCHERA, Michael** [DE/
DE]; Am Kirschgarten 55, 67434 Neustadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigsha-
fen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderun-
gen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2011/154421 A1

(54) Title: MICROCAPSULES CONTAINING ACTIVE SUBSTANCE AND HAVING A METAL OXIDE-CONTAINING SHELL

(54) Bezeichnung : WIRKSTOFF ENTHALTENDE MIKROKAPSELN MIT EINER METALLOXID-HALTIGEN SCHALE

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules which have a core-shell structure, contain at least one low-molecular, anionic surfactant and comprise a metal oxide-containing shell. The invention also relates to a method for producing these microcapsules having a core-shell structure, the use of the microcapsules having the core-shell structure, and preparations containing the microcapsules having the core-shell structure.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid enthalten und eine Metalloxidhaltige Schale aufweisen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die Verwendung der Mikrokapseln mit dem Kern-Schale Aufbau und Zubereitungen enthaltend die Mikrokapseln mit dem Kern-Schale Aufbau.

Wirkstoff enthaltende Mikrokapseln mit einer Metalloxid-haltigen Schale

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid enthalten und eine Metalloxid-haltige Schale aufweisen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die Verwendung der Mikrokapseln mit dem Kern-Schale Aufbau und Zubereitungen enthaltend die Mikrokapseln mit dem Kern-Schale Aufbau.

10

Die Verkapselung von Wirkstoffen wird aus verschiedenen Gründen vorgenommen. Beispielsweise kann durch die Verkapselung die Lagerstabilität von solchen Wirkstoffen erhöht werden, die gegen Licht, Sauerstoff oder Feuchtigkeit empfindlich sind. Im Falle von pharmazeutischen Wirkstoffen kann durch die Verkapselung die Wirkstoff-
15 freisetzung gezielt beeinflusst werden. Oder flüssige Stoffe können nach Verkapselung in Form eines rieselfähigen Pulvers gehandhabt werden. Im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel oder Textilpflegemittel dient die Verkapselung von Geschmacks-, Aroma- oder Riechstoffen zum einen zur Verhinderung einer Reaktion dieser verkapselten Stoffe mit Luftsauerstoff oder anderen in den Formulierungen vorhandenen
20 Chemikalien, wie beispielsweise Bleichmitteln. Ein weiteres Problem stellt die bisweilen hohe Flüchtigkeit der Duft- oder Riechstoffe dar, die dazu führt, dass sich ein Großteil der ursprünglich dem Wasch- oder Reinigungsmittel beigemischten Duft- oder Riechstoffmenge bereits vor dem Zeitpunkt der Verwendung verflüchtigt hat. Zur Überwindung der angesprochenen Probleme ist bereits vorgeschlagen worden, die Duft- oder
25 Riechstoffe in mikroverkapselter Form in die Wasch- oder Reinigungsmittel einzuarbeiten. Derartige Mikrokapseln sind bereits beschrieben worden.

In WO 2005/009604 A1 werden Mikrokapseln mit einem hohen Wirkstoffgehalt beschrieben, bei denen ein Kern, der einen Wirkstoff enthält, von einer Schale umhüllt
30 wird, wobei die Schale ein anorganisches Polymer umfasst.

In WO 2007/015243 wird ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln beschrieben, bei dem feste hydrophobe Wirkstoffe durch mehrere Schalen von Kieselgel umhüllt werden.

35

In DE 10 2008 030 662 werden beschichtete Duft- und/oder Aromapartikel beschrieben, die jeweils einen Partikelkern enthaltend Silikate und Duftstoffe und/oder Aromen und eine Hülle enthaltend wasserlösliche Silikate enthalten.

40 In WO 2009/090169 werden Mikrokapseln beschrieben, deren Kern einen Duft- oder Riechstoff enthält, und deren Schale durch Polymerisation von Acryl- und/oder Methac-

rylsäureestern und mindestens zwei verschiedenen bi- oder polyfunktionellen Monomeren aufgebaut wurde.

5 Trotz des Eingangs beschriebenen Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an Kapseln, die eine verbesserte Stabilität gegen unbeabsichtigtes Aufbrechen der Schale zeigen oder die eine dichtere, weniger poröse Schale aufweisen, um das Auslaufen oder Verflüchtigen des Wirkstoffes zu verhindern. Andererseits darf die Schale nicht so stabil sein, dass eine Freisetzung der Duft- oder Riechstoffe bei normaler mechanischer Belastung kaum oder gar nicht stattfindet. Weiterhin sollten die Kapseln keine
10 unerwünschten Nebenprodukte enthalten, wie beispielsweise Reste von nicht abreagierten Monomeren. Schließlich sollte das Verfahren zur Herstellung der Kapseln möglichst breit einsetzbar und einfach durchzuführen sein. Das Verfahren zur Herstellung der Kapseln sollte sowohl gegenüber thermischen als auch gegenüber mechanischen Belastungen stabil sein.

15 Der vorliegenden Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, Wirkstoff-haltige Kapseln mit einer verbesserten Stabilität im Hinblick auf den Schutz des Wirkstoffes gegen unerwünschtes Verflüchtigen zur Verfügung zu stellen und die neuen Wirkstoff-haltigen Kapseln nach einem einfachen und robusten Verfahren herstellen zu können.

20 Diese Aufgabe wird durch Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid enthalten, worin jede Mikrokapsel im Inneren einen Kern, der mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff enthält, und um den Kern herum direkt eine Schale aufweist, wobei die Schale mindestens ein Metalloxid und mindestens ein wasserlösliches
25 Polymer umfasst, gelöst.

Der Massenanteil des Kerns im Verhältnis zur Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Mikrokapseln ist üblicherweise größer als 10 Gew.-%, bevorzugt größer als 20 Gew.-%,
30 %, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 80 Gew.-%., ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 Gew.-%. Die Prozentangaben beziehen sich auf einen statistischen Mittelwert ermittelt über eine große Anzahl von Mikrokapseln.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln mit Kern-Schale Aufbau enthalten im Inneren
35 jeweils einen Kern, der mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff umfasst. Der Kern kann bei 20°C sowohl flüssig als auch fest sein. Falls der Kern bei 20°C ein Feststoff ist, kann dieser Feststoff kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Fall der Kern bei 20°C eine Flüssigkeit ist, kann es sich bei dieser Flüssigkeit um eine homogene Phase oder um eine Suspension handeln. Bevorzugt ist der Kern der erfindungsgemäßen Mikrokapseln bei 20°C eine Flüssigkeit.
40

3

Der Kern im Inneren der erfindungsgemäßen Mikrokapseln enthält häufig neben dem mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Hilfsstoff, der beispielsweise zur Konzentrationseinstellung des Wirkstoffes, zur Veränderung des Freisetzungsprofils des Wirkstoffes oder einfach zum Lösen oder Suspensieren des Wirkstoffes dient. Daher kann die Konzentration des Wirkstoffes im Kern der erfindungsgemäßen Mikrokapseln gemäß dem Einsatzgebiet und den Eigenschaften des Wirkstoffes, wie beispielsweise dessen Löslichkeit im organischen Hilfsstoff, über einen weiten Bereich variiert werden.

10

Der Kern zeigt auf Grund seiner Zusammensetzung bevorzugt hydrophobe Eigenschaften, das heißt, dass der Kern nur schwer wasserlöslich oder wasserunlöslich ist.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln weisen für gewöhnlich eine durchschnittliche Teilchengröße (d50-Wert) von weniger als 100 µm, bevorzugt weniger als 10 µm, besonders bevorzugt eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,05 µm bis 5 µm, insbesondere von 0,1 µm bis 2 µm auf.

Der d50-Wert ist dadurch definiert, dass 50 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser haben, der kleiner und 50 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser haben, der größer ist, als der Wert, der dem d50-Wert entspricht. Der d50-Wert lässt sich aus einer Teilchengrößenverteilungskurve ablesen, wie sie beispielsweise mittels Lichtstreuung gemäß ISO 13320-1 erzeugt werden kann (z.B. Microtrac S3500 Bluewave der Firma Microtrac).

25

Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mikrokapseln eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 2 µm auf.

Die durchschnittliche Teilchengröße der Mikrokapseln und die Dicke der Schalen können mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) ermittelt werden. Die mittlere Teilchengröße kann mit den Methoden der Lichtstreuung (statische und dynamische Lichtstreuung) bestimmt werden.

Die Form der Kerne in den erfindungsgemäßen Mikrokapseln ist beliebig und kann beispielsweise irregulär oder sphärisch, bevorzugt sphärisch sein.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln mit Kern-Schale Aufbau enthalten mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid, wobei die Molmasse der niedermolekularen, anionischen Tenside üblicherweise kleiner als 1000 g/mol, bevorzugt kleiner als 500 g/mol ist. Anionische Tenside besitzen neben einem unpolaren, fettlöslichen Teil einen polaren, negativ geladenen Teil wie beispielsweise einen Carboxylatrest, einen Sulfonatrest, einen Sulfatrest oder einen Phosphatrest. Typische Vertreter für nieder-

40

4

- molekulare, anionische Tenside sind beispielsweise Alkylcarboxylate, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, Alkylphenolsulfat oder Fettalkoholsulfate. Typische Vertreter für die verschiedenen Klassen von anionischen Tensiden werden in WO 2009/090169, Seite 10, Zeile 37 bis Seite 12, Zeile 6 aufgelistet. Besonders bevorzugt sind Mikrokapseln, in denen das niedermolekulare, anionische Tensid ein Fettalkoholsulfat oder ein Alkylphenolethersulfat ist. Die Salze der bevorzugten Fettalkoholsulfate weisen folgende Formel auf: $C_nH_{2n+1}OSO_3^- M^+$ mit n gleich 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und M gleich Na oder K, insbesondere Na.
- 10 Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mikrokapseln mit Kern-Schale Aufbau neben dem mindestens einen niedermolekularen, anionischen Tensid weiterhin mindestens ein nichtionisches Tensid. Nichtionische Tenside sind grenzflächenaktive Stoffe mit einer ungeladenen, im neutralen pH-Bereich keine Ionenladung tragenden, polaren, hydrophilen, wasserlöslich machenden Kopfgruppe (im Unterschied zu anionischen und kationischen Tensiden), die an Grenzflächen adsorbiert und oberhalb der
- 15 kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) zu neutralen Micellen aggregiert. Je nach Art der hydrophilen Kopfgruppe kann man unterscheiden zwischen (Oligo)oxyalkylen-Gruppen, insbesondere (Oligo)oxyethylen-Gruppen (Polyethylenglycol-Gruppen), wozu die Fettalkoholpolyglycoether (Fettalkoholalkoxylate), Alkylphenolpolyglycoether sowie
- 20 Fettsäureethoxylate, alkoxylierte Triglyceride und Mischether (beidseitig alkylierte Polyethylenglycoether) zählen; und Kohlenhydrat-Gruppen, zu denen z. B. die Alkylpolyglucoside und Fettsäure-N-methylglucamide zählen. Typische Vertreter für die verschiedenen Klassen von nichtionischen Tensiden werden in WO 2009/090169, Seite 13, Zeile 17 bis Seite 15, Zeile 9 aufgelistet.
- 25 Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind Sorbitanfettsäureestern mit Polyethylenglycolresten, sogenannte Polysorbate (Tween®-Typen), wie beispielsweise Polyoxyethylen(20)-sorbitan-monolaurat.

Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen dem anionischen Tensid, insbesondere einem Fettalkoholsulfat der Formel $C_nH_{2n+1}OSO_3^- M^+$, und dem nichtionischen Tensid, 1 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 3 : 1.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln liegt der Gewichtsanteil der eingesetzten Tenside bezogen auf die Masse der Ölphase bevorzugt im Bereich von

35 0,5 % bis 20 %, insbesondere im Bereich von 1 % bis 5 %.

Als schwer wasserlöslicher oder wasserunlöslicher organischer Wirkstoff kommen solche organischen Verbindungen in Frage, die beispielsweise für den Lebensmittel- und Tierernährungsbereich, für pharmazeutische und kosmetische Anwendungen, im Bereich des Pflanzenschutzes, in Wasch- und Reinigungsmittel, Textilpflegemittel oder im

40 Bereich von Kunststoffadditiven angewendet werden. Der schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche organische Wirkstoff kann jedoch auch ein Sprengstoff, ein Wachs

5

oder ein Insektenrepellent sein. Die erfindungsgemäßen Mikro kapseln können vorteilhaft in all den Anwendungen eingesetzt werden, in denen der Wirkstoff zeitweise oder dauernd von der Umgebung getrennt werden soll.

- 5 Bei den organischen Wirkstoffen handelt es sich um chemische Verbindungen, die üblicherweise sowohl Kohlenstoff als auch Wasserstoff enthalten.

Bei einem schwer wasserlöslichen organischen Wirkstoff handelt es sich üblicherweise um eine chemische Verbindung, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C geringer als
10 10 g/l, bevorzugt geringer als 1 g/l, besonders bevorzugt geringer als 0,1 g/l ist.

Wirkstoffe, die im Lebensmittel- und Tierernährungsbereich eingesetzt werden, sind unter anderem lipophile Vitamine wie beispielsweise Tocopherol, Vitamin A sowie dessen Derivate, Vitamin D und dessen Derivate, Vitamin K und dessen Derivate, Vitamin
15 F und dessen Derivate, oder gesättigte und ungesättigte Fettsäuren sowie Derivate und Verbindungen derselben, natürliche und synthetische Geschmacks-, Aroma- und Riechstoffe und lipophile Farbstoffe, wie beispielsweise Retinoide, Flavonoide oder Carotinoide.

20 Wirkstoffe, die im pharmazeutischen Bereich eingesetzt werden, sind unter anderem Anästhetika und Narkotika, Anticholinergika, Antidepressiva, Psychostimulantien und Neuroleptika, Antiepileptika, Antimycotica, Antiphlogistika, Bronchodilatoren, Herz Kreislaufmedikamente, Zytostatica, Hyperemika, Lipidsenker, Spasmolytika, Testosteronderivate, Tranquilizer oder Virustatika.

25 Wirkstoffe, die im Bereich der Kosmetik eingesetzt werden, sind beispielsweise Parfümöle, organische UV-Filter, Farbstoffe, organische Pigmente oder Pflegestoffe wie Vitamin E Acetat.

30 Bevorzugte Farbstoffe, die als Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Mikro kapseln eingesetzt werden können, sind natürliche oder synthetische Farbstoffe, die im Bereich der Ernährung oder der Kosmetik zugelassen sind, wie sie beispielsweise in WO 2005/009604 A1 auf Seite 9, Zeilen 18 bis 30 beschrieben werden.

35 Wirkstoffe für den Bereich Pflanzenschutz sind lipophile Agrochemikalien, wie beispielsweise Insektizide, Fungizide, Pestizide, Nematizide, Rodentizide, Molluskizide, Wachstumsregulatoren und Herbizide.

40 Der Begriff Pestizid (oder agrochemischer Wirkstoff) bezeichnet mindestens einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe der Fungizide, Insektizide, Nematizide, Herbizide, Rodentiziden, Safener und/oder Wachstumsregulatoren. Bevorzugte Pestizide sind Fungizide, Insektizide, Rodentizide und Herbizide. Auch Mischungen von Pestiziden

6

aus zwei oder mehr der vorgenannten Klassen können verwendet werden. Der Fachmann ist vertraut mit solchen Pestiziden, die beispielsweise in Pesticide Manual, 14th Ed. (2006), The British Crop Protection Council, London, gefunden werden können.

- 5 Wirkstoffe, die im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel oder der Textilpflegemittel eingesetzt werden, sind beispielsweise Aroma- oder Riechstoffe, Desinfektionsmittel, Farbstoffe, Bleichmittel, Biozide, organische Lösemittel oder Parfüms.

- 10 Wirkstoffe, die im Bereich der Kunststoffadditive eingesetzt werden, sind beispielsweise Licht-Stabilisatoren, wie UV-Stabilisatoren, Flammschutzmittel oder Antioxidantien.

- 15 Bevorzugt handelt es sich bei dem schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff, der in dem Kern der erfindungsgemäßen Mikrokapseln enthalten ist, um eine Aromachemikalie, insbesondere einen Geschmacks-, Duft- oder Riechstoff.

- 20 Unter einer Aromachemikalie, insbesondere einem Duft- oder Riechstoff werden alle organischen Substanzen verstanden, die eine gewünschte olfaktorische Eigenschaft aufweisen und im Wesentlichen nicht toxisch sind. Hierzu zählen u. a. alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen oder in der Parfümerie verwendeten Duft- oder Riechstoffe. Es kann sich um Verbindungen natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Ursprungs handeln. Bevorzugte Duft- oder Riechstoffe können den Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Ester zugeordnet werden. Zu den Duft- oder Riechstoffen zählen auch natürliche Extrakte und/oder
- 25 Essenzen, die komplexe Gemische von Bestandteilen enthalten können, wie Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patschuli, Balsamessenz, Sandelholzöl, Pinienöl und Zedernöl.

- 30 Nicht einschränkende Beispiele synthetischer und halbsynthetischer Duft- oder Riechstoffe sind: 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, α -Ionon, β -Ionon, γ -Ionon, α -Isomethylionon, Methylcedrylketon, Methylidihydrojasmonat, Methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl-ke-ton, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, 4-Acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethylindan, Hydroxyphenylbutanon,
- 35 Benzophenon, Methyl- β -naphthylketon, 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan, 5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan, 1-Dodecanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 10-Undecen-1-al, iso-Hexenyl-cyclohexylcarboxaldehyd, Formyltricyclodecan, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylanthranilat, Kondensationsprodukte
- 40 von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte von Phenylacetaldehyd und Indol, 2-Methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd, Ethylvanillin, Heliotropin, Hexylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyd, 2-Methyl-2-(iso-propylphenyl)-propionaldehyd, Cu-

7

marin, γ -Decalacton, Cyclopentadecanolid, 16-Hydroxy-9-hexadecensäure-lacton, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyran, β -Naphthol-methylether, Ambroxan, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,lb]furan, Cedrol, 5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, Caryophyllenalkohol, Tricyclodecenylpropionat, Tricyclodecenylacetat, Benzylsalicylat, Cedrylacetat und tert-Butylcyclohexylacetat.

Weitere Beispiele für in den erfindungsgemäßen Mikrokapseln einsetzbare Duft- oder Reichstoffe sind beispielsweise in US 6,143,707, US 5,089,162, EP 1 360 270, DE 10 2008 030 662 Absatz 0025 bis 0036 und WO 2009/027957 beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen am häufigsten eingesetzten Aromachemikalien, die ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mikrokapseln als schwer wasserlöslicher oder wasserunlöslicher organischen Wirkstoff verwendet werden können, findet sich in dem Buch "Common Fragrance and Flavor Materials" von H. Surburg und J. Panten, 5., vollst. überarb. u. erw. Auflage - Februar 2006, Wiley-VCH, Weinheim.

Besonders bevorzugt sind: Hexylzimaldehyd, 2-Methyl-3-(tert-butylphenyl)propionaldehyd, 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl-naphthalin, Benzylsalicylat, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin, para-tert-Butylcyclohexylacetat, Methyl-dihydro-jasmonat, β -Naphthol-methylether, Methyl- β -naphthylketon, 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran, Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,lb]furan, Anisaldehyd, Cumarin, Cedrol, Vanillin, Cyclopentadecanolid, Tricyclodecenylacetat und Tricyclodecenylpropionate.

Andere Duftstoffe sind ätherische Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, wie Perubalsam, Olibanum Resinoid, Styrax, Labdanumharz, Muskat, Cassiaöl, Benzoinharz, Koriander und Lavandin. Weitere geeignete Duftstoffe sind: Phenylethylalkohol, Terpeneol, Linalool, Linalyl Acetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)cyclohexanolacetat, Benzylacetat und Eugenol.

Die Duft- oder Riechstoffe können als Reinsubstanzen oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Prinzipiell kann der schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche organische Wirkstoff, bevorzugt die Aromachemikalie, insbesondere der Duft- oder Riechstoff bei 20 °C eine Flüssigkeit oder ein Feststoff sein, wobei der Feststoff selbst auch in einem geeigneten lipophilen Lösungsmittel, wie einem Öl, in gelöster Form oder als Suspension vorliegen kann. So ist z. B. bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Duft- oder Riechstoffen der Einsatz eines bei Raumtemperatur flüssigen hydrophoben Materials als Lösung oder Dispergiermittel von Vorteil.

Bevorzugt ist der in der erfindungsgemäßen Mikrokapsel verwendete schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche organische Wirkstoff bei 20°C eine Flüssigkeit.

- 5 Zur Erhöhung der Hydrophobie eines Duft- oder Riechstoffs kann diesem Duft- oder Riechstoff ein weiteres hydrophobes Material beigefügt werden.

Vorzugsweise macht der schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche organische Wirkstoff, insbesondere der Duft- oder Riechstoff oder das Gemisch von Duft- oder Riechstoffen 1 bis 100 Massen%, vorzugsweise 20 bis 100 Massen% des hydrophoben Kernmaterials aus. Das hydrophobe Material ist bei Temperaturen unter 100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 60 °C und besonders bevorzugt bei Raumtemperatur flüssig.

- 15 Neben dem schwer wasserlöslichen und wasserunlöslichen Wirkstoff kann der Kern der erfindungsgemäßen Mikrokapseln auch hydrophobe Hilfsstoffe wie Öle oder Lösungsmittel enthalten, die in den jeweiligen Anwendungsgebieten üblicherweise eingesetzt werden.

- 20 Zu den hydrophoben Hilfsstoffen, die als Bestandteil des Kerns der erfindungsgemäßen Mikrokapsel eingesetzt werden können, zählen alle Arten von Ölen, wie Pflanzenöle, tierische Öle, Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine, Fluorkohlenwasserstoffe und andere synthetische Öle.

Typische und nicht abschließende Beispiele sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnussöl, Sojaöl, Kerosin, Benzol, Toluol, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, chlorierte Diphenyle und Silikonöl. Es können auch hydrophobe Materialien mit hohem Siedepunkt verwendet werden, z. B. Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diisohexylphthalat, Dioctylphthalat, Alkyl-naphthalin, Dodecylbenzol, Terphenyl, teilweise hydrierte Terphenyle, Ethylhexyl Palmitate, Capric/Caprylic-Triglyceride, PPG-2 Myristyl Ether Propionate, PPG-5 Ceteth-20; C₁₂₋₁₅-Alkyl-Benzoate, Mineral Oil (CAS: 8042-47-5), Cetearyl Ethylhexanoate, Dimethicone, Polyisobutylene (z. B. BASF: Glisopal®, Oppanol®). Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure / Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure. Diese Aufzählung ist jedoch beispielhaft und nicht umfassend.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln weisen um den Kern herum direkt eine Schale auf. Diese Schale umfasst mindestens ein Metalloxid und mindestens ein wasserlösliches Polymer.

9

Bei dem Metalloxid der Schale handelt es sich üblicherweise um ein in Wasser (pH 7) unlösliches Metalloxid. Bevorzugt handelt es sich bei dem Metalloxid der Schale um ein solches Metalloxid, das sich von einem Metall ableitet, von dem in Wasser lösliche, insbesondere gut lösliche Salze dieses Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV
5 verfügbar sind. Besonders bevorzugt liegt in diesen Salzen das Metall als zweifach oder dreifach geladenes Kation vor.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen gut lösliche Salze in Wasser bei 20 °C eine Löslichkeit von mindestens 10 g/l, bevorzugt von mindestens 100 g/l, besonders
10 bevorzugt von mindestens 200 g/l auf.

Bevorzugt handelt es sich erfindungsgemäß bei dem Metalloxid der Schale um ein Oxid der Metalle Zink, Cer, Zirkonium, Aluminium, Magnesium, Eisen, Mangan, Nickel oder Cobalt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Metalloxid der Schale um
15 Zinkoxid.

Die Schale der erfindungsgemäßen Mikrokapseln enthält neben dem Metalloxid mindestens ein wasserlösliches Polymer. Beispiele für solche wasserlöslichen Polymere sind Polyacrylate, Polyasparaginsäure, Polyether, Polyvinylpyrrolidone sowie deren
20 entsprechenden Copolymere.

Bevorzugt enthält das wasserlösliche Polymer in den Seitenketten Carboxy- oder Carboxylatgruppen wie beispielsweise im Falle von Polyacrylaten oder Polyasparaginsäure. Besonders bevorzugt sind Polyacrylate.
25

Bei den erfindungsgemäß besonders bevorzugten Polyacrylaten handelt es sich um Polymere auf Basis von mindestens einer α,β -ungesättigten Carbonsäure, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Vorzugsweise werden Polyacrylate auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder deren Mischungen verwendet.
30

Neben der mindestens einen α,β -ungesättigten Carbonsäure können die Polyacrylate noch weitere Comonomere enthalten, die in die Polymerkette einpolymersiert sind,
35 beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z. B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethyl-

40

laminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten basischen Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte der basischen (Meth)acrylate.

- 5 Zahlreiche der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylate sind unter dem Markennamen Sokalan® (BASF SE) im Handel erhältlich. Ganz besonders bevorzugt ist ein Polyacrylat, welches aus reiner Acrylsäure erhalten wird.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß besonders bevorzugten Polyacrylate liegt
10 im allgemeinen im Bereich von 800 bis 250000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 100000 g/mol, besonders bevorzugt in Bereich von 1000 bis 20000 g/mol.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid enthalten, worin jede Mikrokapsel im Inneren einen Kern, der mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff enthält, und um den Kern herum direkt eine Schale aufweist, wobei die Schale mindestens ein Metalloxid und mindestens ein wasserlösliches Polymer umfasst,
15

20

umfassend die Verfahrensschritte

- i) Herstellung einer Öl in Wasser Emulsion durch Emulgieren einer Ölphase, die mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen
25 Wirkstoff enthält, in einer Wasserphase, welche mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid und mindestens ein wasserlösliches Salz eines Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV enthält, unter Einsatz von Scherkräften,
- ii) Waschen der Öl in Wasser Emulsion zur Entfernung von in der Wasserphase freigelöstem Salz und anionischem Tensid, bis die wässrige Phase eine Leitfähigkeit von weniger als 2,0 mS/cm aufweist,
30
- iii) Erzeugung von festem Metalloxid an der Öl-Phasen-Grenze aus dem wasserlöslichen Salz des Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV, welches im Bereich der Öl-Wasser-Phasegrenze gebundenen ist, durch Zugabe einer wässrigen Lösung, die eine starke Base und ein wasserlösliches Polymer enthält, zu der in Verfahrensschritt ii) gewaschenen Emulsion,
35

und
40

- iv) gegebenenfalls Reinigung und/oder Isolierung der in Verfahrensschritt iii) erzeugten Mikrokapseln mit Kern-Schale Aufbau.

Bevorzugte Ausführungsformen hinsichtlich des schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Wirkstoffes, hinsichtlich des niedermolekularen anionischen Tensides, hinsichtlich des Metalloxides, hinsichtlich des wasserlöslichen Polymers, sowie bevorzugte Ausführungsformen bezüglich Dimensionen und Massenanteile der verschiedenen Bestandteile der Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau finden sich in den bereits eingangs gegebenen Erläuterungen.

In Verfahrensschritt i) wird die Herstellung einer Öl in Wasser Emulsion durch Emulgieren einer Ölphase, die mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff enthält, in einer Wasserphase, welche mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid und mindestens ein wasserlösliches Salz eines Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV enthält, unter Einsatz von Scherkräften beschrieben.

Die Methoden zur Herstellung von Emulsionen unter Einsatz von Scherkräften sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. So können beispielsweise Fantaschale und Pistill, schnelle Rührwerke, Hochdruckhomogenisatoren, Schüttler, Vibrationsmischer, Ultraschallgeneratoren, Emulgierzentrifugen, Kolloidmühlen oder Zerstäuber zur Erzeugung von Emulsionen eingesetzt werden. Der Fachmann wählt jeweils die geeignete Methode und das passende Emulgierwerkzeug in Abhängigkeit vom angestrebten Ergebnis, beispielsweise der gewünschten Tröpfchengröße in der Emulsion, und in Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der gewählten Einsatzstoffe, beispielsweise deren Viskosität oder auch deren thermische Beständigkeit, aus.

In Verfahrensschritt i) beträgt der Anteil der Ölphase in der Emulsion bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Emulsion.

Der Gewichtsanteil der in Verfahrensschritt i) eingesetzten Tenside bezogen auf die Masse der Ölphase liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 % bis 20 %, insbesondere im Bereich von 1 % bis 5 %.

Bei dem in Verfahrensschritt i) eingesetzten wasserlöslichen Salz eines Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV, insbesondere der Oxidationsstufe +II oder +III handelt es sich bevorzugt um ein in Wasser gut lösliches Salz der genannten Oxidationsstufen. Beispiele für solche bevorzugten Salze sind beispielsweise die Halogenide, Acetate oder Nitrate der Metalle Zink, Cer, Zinn, Aluminium, Magnesium, Eisen, Mangan, Nickel oder Cobalt, insbesondere des Zinks. Besonders bevorzugt wird im Verfahrensschritt i) als wasserlösliches Salz Zinkchlorid, Zinknitrat oder Zinkacetat eingesetzt.

12

In Verfahrensschritt i) liegt die Konzentration des eingesetzten wasserlöslichen Salzes eines Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV in der Wasserphase in der Regel im Bereich von 0,05 bis 1 mol/l, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,5 mol/l, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,4 mol/l.

5

In Verfahrensschritt i) liegt das molare Verhältnis zwischen dem niedermolekularen anionischen Tensid und dem wasserlöslichen Salz eines Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV bevorzugt im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 1, bevorzugt im Bereich von 1 : 8 bis 1 : 3.

10

Nach Herstellung der Emulsion kann diese noch für einige Zeit gerührt werden. Man kann sich vorstellen, dass die Ausbildung von „mehrschichtigen Metallionenhüllen“ des Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV um die äußerlich mit dem anionischen Tensid umgebenen Öltröpfchen unter Umständen einige Zeit in Anspruch nehmen kann. Bevorzugt liegt die Nachrührzeit zwischen 1 und 10 Stunden.

15

In Verfahrensschritt ii) wird die in Verfahrensschritt i) hergestellte Öl in Wasser Emulsion zur Entfernung von in der Wasserphase frei gelöstem Salz und anionischem Tensid solange gewaschen, bis die wässrige Phase eine Leitfähigkeit von weniger als 2,0 mS/cm aufweist.

20

Der Verfahrensschritt ii) kann durch Zentrifugieren, Filtrieren, Verdampfen der Lösungsmittel, Re-Suspendieren und Dialyseverfahren realisiert werden. Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Filtrationsmethode eine Querstromfiltration durchgeführt.

25

Die Emulsion wird so lange gewaschen, bis die wässrige Phase eine Leitfähigkeit von weniger als 2,0 mS/cm, bevorzugt ein Leitfähigkeit im Bereich von 0,1 bis 0,5 mS/cm aufweist. Die Messung der Leitfähigkeit ist dem Fachmann bekannt und kann mit einem handelsüblichen Leitfähigkeitsmessgerät direkt in der zu reinigenden Emulsion vorgenommen werden.

30

In Verfahrensschritt iii) wird durch Zugabe einer wässrigen Lösung, die eine starke Base und ein wasserlösliches Polymer enthält, zu der in Verfahrensschritt ii) gewaschenen Emulsion festes Metalloxid an der Öl-Phasen-Grenze aus dem wasserlöslichen Salz des Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV, welches im Bereich der Öl-Wasser-Phasengrenze gebundenen ist, erzeugt.

35

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden starken Basen kann es sich generell um beliebige Substanzen handeln, die in der Lage sind, in wässriger Lösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration einen pH-Wert von etwa 8 bis etwa 13, bevorzugt von etwa

40

13

9 bis etwa 12,5 zu erzeugen. Hierbei kann es sich beispielsweise um Metalloxide oder -hydroxide sowie um Ammoniak oder Amine handeln. Bevorzugt werden Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder Ammoniak verwendet. Besonders bevorzugt werden Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak, insbesondere Natriumhydroxid als starke Base verwendet.

Die Konzentration der starken Base in der wässrigen Lösung, die in Verfahrensschritt iii) zu der in Verfahrensschritt ii) gewaschenen Emulsion gegeben wird, wird in der Regel so gewählt, dass sich in der wässrigen Lösung bevorzugt eine Hydroxidionenkonzentration im Bereich von 0,1 bis 2 mol/l, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 mol/l und insbesondere von 0,4 bis 0,8 mol/l einstellt.

Bevorzugt wird die Stoffmenge an Hydroxidionen in der wässrigen Lösung so gewählt, dass zumindest theoretisch die in der Emulsion vorhandenen Metallionen des Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV nach beendeter Zugabe der wässrigen Lösung vollständig in Form der entsprechenden Hydroxide $M(OH)_2$, $M(OH)_3$ oder $M(OH)_4$ vorliegen könnten.

Die Konzentration des wasserlöslichen Polymers, insbesondere der Polyacrylate in der wässrigen Lösung, die in Verfahrensschritt iii) zu der in Verfahrensschritt ii) gewaschenen Emulsion gegeben wird, liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20 g/l, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 5 g/l. Die erfindungsgemäß verwendenden wasserlöslichen Polymere müssen natürlich eine entsprechende Wasserlöslichkeit aufweisen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder des Metalloxidhydroxids und Erzeugung des festen Metalloxids in Gegenwart eines Polyacrylats erfolgt, welches aus reiner Acrylsäure erhalten wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Sokalan[®] PA 15 (Firma: BASF SE), das Natriumsalz einer Polyacrylsäure (M_n : ca. 1200 g/mol; pH-Wert: ca. 8; K-Wert nach ISO 1628-1, 1% in dest. Wasser: ca. 15) verwendet.

Die Zugabe der wässrigen Lösung, die die starke Base und das wasserlösliche Polymer enthält, zu der in Verfahrensschritt ii) gewaschenen Emulsion wird üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C, bevorzugt 10 bis 60 °C, insbesondere 30 bis 45 °C durchgeführt.

Die Zugabe der wässrigen Lösung, die die starke Base und das wasserlösliche Polymer enthält, zur gewaschenen Emulsion kann prinzipiell beliebig schnell erfolgen. Bevorzugt wird die Zugabe gleichmäßig verteilt in mehr als 30 Minuten vorgenommen.

14

Besonders bevorzugt wird in Verfahrensschritt iii) die Zugabe der wässrigen Lösung, die eine starke Base und ein wasserlösliches Polymer enthält, gleichmäßig verteilt in einen Zeitraum von 2 bis 5 Stunden vorgenommen.

- 5 Nach derzeitigem Stand der Kenntnis dient das wasserlösliche Polymer dazu, die Dehydratisierung des primär gebildeten Metallhydroxides zum Metalloxid zu beschleunigen. Auf die bei der Umwandlung von Metallhydroxiden in die entsprechenden Metalloxide häufig eingesetzten Kalzinierungsverfahren bei Temperaturen oberhalb von 100°C kann im vorliegenden Verfahren verzichtet werden.
- 10 Die in Verfahrensschritt iii) gebildete Suspension von Mikrokapseln kann durch Zugabe weitere Additive, wie nichtionischer, anionischer oder kationischer Polymere oder Tenside, zusätzlich stabilisiert werden.
- 15 Die in Verfahrensschritt iii) erzeugten Mikrokapseln mit Kern-Schale Aufbau können in einem anschließenden Verfahrensschritt iv) weiter gereinigt und/oder isoliert werden. Dem Fachmann sind entsprechende Reinigungs- und Isolierungsverfahren bekannt, wie beispielsweise Zentrifugieren, Filtrieren, Verdampfen der Lösungsmittel, Re-
- 20 Suspendieren und Dialyseverfahren. So kann durch Entfernung der Lösungsmittel, insbesondere durch Entfernung des Wassers, beispielsweise in einem Sprühtrocknungsprozess, aus der wässrigen Suspension der Mikrokapseln ein Pulver erhalten werden.
- 25 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau eignen sich entsprechend dem verkapselten Wirkstoff als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, Textilpflegemitteln, Kosmetika, pharmazeutischen Mitteln, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffen, Tierfuttermitteln, Lebensmitteln oder Nahrungsergänzungsmitteln.
- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die vorangehend beschrieben wurden oder die nach dem vorangehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, Textilpflegemitteln, Kosmetika, pharmazeutischen Mitteln, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffen, Tierfuttermitteln, Lebensmitteln
- 35 oder Nahrungsergänzungsmitteln.
- 40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind pulverförmige oder flüssigen Zubereitungen enthaltend die vorangehend beschriebenen Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau oder die nach dem vorangehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

Die pulverförmigen oder flüssigen Zubereitungen enthalten üblicherweise neben den Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau mindestens einen der üblichen Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, die dem Fachmann für das jeweilige Anwendungsgebiet wie beispielsweise im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel, Textilpflegemittel, Kosmetika, pharmazeutischen Mittel, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffe, Tierfuttermittel, Lebensmittel oder Nahrungsergänzungsmittel bekannt sind.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorangehend beschriebenen pulverförmigen oder flüssigen Zubereitungen als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, Textilpflegemitteln, Kosmetika, pharmazeutischen Mitteln, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffen, Tierfuttermitteln, Lebensmitteln oder Nahrungsergänzungsmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, Textilpflegemittel, Kosmetika, pharmazeutische Mittel, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffe, Tierfuttermittel, Lebensmittel oder Nahrungsergänzungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die vorangehend beschrieben wurden oder die nach dem vorangehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Beispiele

Beispiel 1) Verkapselung von Citronellylnitril (CAS Reg.-Nr. 51566-62-2) mit Zinkoxid

20 g Citronellylnitril (BASF SE) wurden bei Raumtemperatur (20 °C) in einer Mischung von 7,5 g Parafinöl und 2,5 g Glycerin-Monooleat (Mazol® PGO 31 K der Firma BASF Corporation) gelöst. 4 g Polyoxyethylen(20)-sorbitan-monolaurat (Polysorbat 20, kommerziell erhältlich unter Tween® 20) und 4 g Alkylphenothersulfat (Lutensit® A-ES der Firma BASF SE) wurden in 150 g einer 0,5 molaren, wässrigen Lösung von Zinkchlorid gelöst. Die Ölphase wurde mit der Wasserphase mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Sonotrode 14 mm) für 3 Minuten homogenisiert. Die Emulsion wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Ausbildung der Zinkionen Hydrathüllen um die Öltröpfchen herum zu vervollständigen. Freies Salz und überschüssiges Tensid wurden aus der Emulsion mittels Kreuzstromfiltration so lange herausgewaschen, bis ein Wert für die Leitfähigkeit der Emulsion von 0,5 mS/cm erreicht wurde. 75 ml einer 1 molaren wässrigen Lösung von NaOH, die Polyacrylsäure-Natriumsalz (Sokalan® PA 15 der Firma BASF SE) in einer Konzentration von 5 g/l enthielt, wurden langsam (0,5 ml/min) zu der gewaschenen Emulsion hinzugegeben, um die Bildung von Zinkoxid an der Oberfläche der Öltröpfchen zu starten. Nach Beendigung der Zugabe der NaOH- und

Polyacrylsäure-Natriumsalz-haltigen Lösung wurde die gebildete Suspension bei 40 °C für 5 h weiter mit einem Magnetrührer gerührt, um die Zinkoxidschalen altern zu lassen.

Die Teilchengrößenverteilung der gebildeten Mikrokapseln wurde mittels Lichtstreuung gemäß ISO 13320-1 bestimmt (Microtrac S3500 Bluewave der Firma Microtrac):
5 d50 = 0,6 µm.

Die theoretische Beladung der Mikrokapseln mit Citronellylnitril beträgt etwa 45 Gew.-% bezogen auf die Masse der Mikrokapseln.

Die tatsächliche Beladung der Mikrokapseln wurde mittels Thermogravimetrie (TGA)
10 bestimmt. Der Gewichtsverlust einer bei 300 °C getrockneten Probe im Vergleich zu der bei 130 °C sprühgetrockneten Ausgangsprobe beträgt etwa 30%. Das bedeutet, dass die Beladung der Mikrokapseln bei mindestens 30 Gew.-% bezogen auf die Masse der Mikrokapseln liegt.

15

Beispiel 2) Verkapselung von Linalylacetat (CAS Reg.-Nr. 115-95-7) mit Zinkoxid

0,6 g Polyoxyethylen(20)-sorbitan-monolaurat (Polysorbat 20, kommerziell erhältlich unter Tween® 20) und 0,6 g Alkylphenolethersulfat (Lutensit® A-ES der Firma BASF
20 SE) wurden in 30 g einer 0,5 molaren, wässrigen Lösung von Zinkchlorid gelöst. Als Ölphase wurden 6 g Linalylacetat (BASF SE) zusammen mit der Wasserphase mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Sonotrode 6 mm) für 3 Minuten homogenisiert. Die Emulsion wurde für 2 Stunden bei 40°C gerührt, um die Ausbildung der Zinkionen Hydrathüllen um die Öltröpfchen herum zu vervollständigen. Freies Salz und überschüssiges Tensid wurden aus der Emulsion mittels Kreuzstromfiltration so lange herausgewaschen, bis ein Wert für die Leitfähigkeit der Emulsion von 0,5 mS/cm erreicht wurde.
25 30 ml einer 1 molaren wässrigen Lösung von NaOH, die Polyacrylsäure-Natriumsalz (Sokalan® PA 15 der Firma. BASF SE) in einer Konzentration von 5 g/l enthielt, wurden mit einem Volumenstrom von 0,5 ml/min zu der gewaschenen Emulsion hinzugegeben,
30 um die Bildung von Zinkoxid an der Oberfläche der Öltröpfchen zu starten. Nach Beendigung der Zugabe der NaOH- und Polyacrylsäure-Natriumsalz-haltigen Lösung wurde die gebildete Suspension bei 40 °C für 5 h weiter mit einem Magnetrührer gerührt, um die Zinkoxidschalen altern zu lassen.

Die Teilchengrößenverteilung der gebildeten Mikrokapseln wurde mittels Lichtstreuung
35 gemäß ISO 13320-1 bestimmt (Microtrac S3500 Bluewave der Firma Microtrac):
d50 = 0,5 µm.

Beispiel 3) Verkapselung von 2-Methyl-3-(4-tert-butylphenyl)-propanal (Lysmeral® Extra von BASF SE) (CAS Reg.-Nr. 80-54-6) mit Zinkoxid

- 0,6 g Polyoxyethylen(20)-sorbitan-monolaurat (Polysorbat 20, kommerziell erhältlich unter Tween® 20) und 0,6 g Alkylphenolethersulfat (Lutensit® A-ES der Firma BASF SE) wurden in 30 g einer 0,5 molaren, wässrigen Lösung von Zinkchlorid gelöst. Als Ölphase wurden 6 g 2-Methyl-3-(4-tert-butylphenyl)-propanal (Lysmeral® Extra von BASF SE) zusammen mit der Wasserphase mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Sonotrode 14 mm) für 3 Minuten homogenisiert. Die Emulsion wurde für 2 Stunden bei 40°C gerührt, um die Ausbildung der Zinkionen Hydrathüllen um die Öltröpfchen herum zu vervollständigen. Freies Salz und überschüssiges Tensid wurden aus der Emulsion mittels Kreuzstromfiltration so lange herausgewaschen, bis ein Wert für die Leitfähigkeit der Emulsion von 0,5 mS/cm erreicht wurde. 30 ml einer 1 molaren wässrigen Lösung von NaOH, die Polyasparaginsäure in einer Konzentration von 5 g/l enthielt, wurden mit einem Volumenstrom von 0,5 ml/min zu der gewaschenen Emulsion hinzugegeben, um die Bildung von Zinkoxid an der Oberfläche der Öltröpfchen zu starten. Nach Beendigung der Zugabe der NaOH- und Polyasparaginsäure-haltigen Lösung wurde die gebildete Suspension bei 40 °C für 8 h weiter mit einem Magnetrührer gerührt, um die Zinkoxidschalen altern zu lassen.
- Die Teilchengrößenverteilung der gebildeten Mikrokapseln wurde mittels Lichtstreuung gemäß ISO 13320-1 bestimmt (Microtrac S3500 Bluewave der Firma Microtrac):
d50 = 0,8 µm.

Patentansprüche

1. Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid enthalten, worin jede Mikrokapsel im Inneren einen Kern, der mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff enthält, und um den Kern herum direkt eine Schale aufweist, wobei die Schale mindestens ein Metalloxid und mindestens ein wasserlösliches Polymer umfasst.
5
- 10 2. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei dem Metalloxid der Schale um Zinkoxid handelt.
3. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff um eine Aromachemie-
15 kalie handelt.
4. Mikrokapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Mikrokapseln neben dem niedermolekularen, anionischen Tensid weiterhin mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten.
20
5. Mikrokapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das niedermolekulare, anionische Tensid ein Fettalkoholsulfat oder ein Alkylphenoletersulfat ist.
6. Mikrokapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das wasserlösliche Polymer in den Seitenketten Carboxy- oder Carboxylatgruppen enthält.
25
7. Mikrokapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Mikrokapseln eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 2 µm aufweisen.
- 30 8. Mikrokapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Kern bei 20 °C eine Flüssigkeit ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau, die mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid enthalten, worin jede Mikrokapsel im Inneren einen Kern, der mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff enthält, und um den Kern herum direkt eine Schale aufweist, wobei die Schale mindestens ein Metalloxid und mindestens ein wasserlösliches Polymer umfasst,
- 5
- umfassend die Verfahrensschritte
- 10
- i) Herstellung einer Öl in Wasser Emulsion durch Emulgieren einer Ölphase, die mindestens einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen organischen Wirkstoff enthält, in einer Wasserphase, welche mindestens ein niedermolekulares, anionisches Tensid und mindestens ein wasserlösliches Salz eines Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder
- 15
- +IV enthält, unter Einsatz von Scherkräften,
- ii) Waschen der Öl in Wasser Emulsion zur Entfernung von in der Wasserphase frei gelöstem Salz und anionischem Tensid, bis die wässrige Phase eine Leitfähigkeit von weniger als 2,0 mS/cm aufweist,
- 20
- iii) Erzeugung von festem Metalloxid an der Öl-Phasen-Grenze aus dem wasserlöslichen Salz des Metalls in der Oxidationsstufe +II, +III oder +IV, welches im Bereich der Öl-Wasser-Phasengrenze gebundenen ist, durch Zugabe einer wässrigen Lösung, die eine starke Base und ein wasserlösliches Polymer enthält, zu der in Verfahrensschritt ii) gewaschenen Emulsion,
- 25
- und
- 30
- iv) gegebenenfalls Reinigung und/oder Isolierung der in Verfahrensschritt iii) erzeugten Mikrokapseln mit Kern-Schale Aufbau.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei im Verfahrensschritt i) als wasserlösliches Salz Zinkchlorid, Zinknitrat oder Zinkacetat eingesetzt wird.
- 35
11. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei im Verfahrensschritt iii) die Zugabe der wässrigen Lösung, die eine starke Base und ein wasserlösliches Polymer enthält, gleichmäßig verteilt in einen Zeitraum von 2 bis 5 Stunden vorgenommen wird.
- 40
12. Verwendung der Mikrokapseln mit einem Kern-Schale Aufbau gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der

Ansprüche 9 bis 11 als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, Textilpflegemitteln, Kosmetika, pharmazeutischen Mitteln, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffen, Tierfuttermitteln, Lebensmitteln oder Nahrungsergänzungsmitteln.

5

13. Pulverförmige oder flüssige Zubereitungen enthaltend Mikroapseln mit einem Kern-Schale Aufbau gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11.

10

14. Verwendung der pulverförmigen oder flüssigen Zubereitungen gemäß Anspruch 13 als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, Textilpflegemitteln, Kosmetika, pharmazeutischen Mitteln, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffen, Tierfuttermitteln, Lebensmitteln oder Nahrungsergänzungsmitteln.

15

15. Wasch- und Reinigungsmittel, Textilpflegemittel, Kosmetika, pharmazeutische Mittel, Pflanzenschutzmittelzubereitungen, Kunststoffe, Tierfuttermittel, Lebensmittel oder Nahrungsergänzungsmittel, enthaltend die Mikroapseln mit einem Kern-Schale Aufbau gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/059423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	B01J13/18	A01N25/28	A23L1/22	A23P1/04	A61K8/11
	A61K9/50	C09B67/00	C11D3/50	D06M23/12	
ADD.					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J A01N A23L A23P A61K C09B C11D D06M

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/093347 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; TOLEDANO OFER [IL]; BAR-SIMANTOV HAIM []) 7 August 2008 (2008-08-07) claims 1,3,27,28,33,34,44 page 17, line 9 - line 27 page 20, line 32 - page 21, line 3 page 24, line 6 - line 14 -----	1-8, 12-15
X	WO 2008/093346 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; TOLEDANO OFER [IL]; SERTCHOOK HANAN [IL]) 7 August 2008 (2008-08-07) claims 21,22 page 1 page 8 - page 10 page 13 page 18 - page 20 ----- -/--	1-8, 12-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 27 October 2011	Date of mailing of the international search report 04/11/2011
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Tarallo, Anthony
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/059423

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/072239 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; TOLEDANO OFER [IL]; SERTCHOOK HANAN [IL]) 19 June 2008 (2008-06-19) claims 1,5,7,11 page 9, line 8 - line 12 page 10, line 3 - line 19 page 14, line 4 - line 5 page 16, line 6 - line 20 page 22, line 21 - line 25 -----	9-11
A	WO 03/034979 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; LAPIDOT NOA [IL]; MAGDASSI SHLOMO [IL];) 1 May 2003 (2003-05-01) the whole document -----	1-15
A	WO 01/80823 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; LAPIDOT NOA [IL]; MAGDASSI SHLOMO [IL];) 1 November 2001 (2001-11-01) the whole document -----	1-15
A	US 2002/064541 A1 (LAPIDOT NOA [IL] ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/059423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2008093347	A2	07-08-2008	AU 2008211554 A1	07-08-2008
			CA 2677185 A1	07-08-2008
			CN 101754677 A	23-06-2010
			EA 200970725 A1	26-02-2010
			EP 2118208 A2	18-11-2009
			JP 2010517997 A	27-05-2010
			KR 20090121291 A	25-11-2009
			US 2010016443 A1	21-01-2010

WO 2008093346	A2	07-08-2008	AU 2008211553 A1	07-08-2008
			CA 2677184 A1	07-08-2008
			EA 200970724 A1	26-02-2010
			EP 2109445 A2	21-10-2009
			JP 2010517996 A	27-05-2010
			KR 20090125243 A	04-12-2009
			US 2010047357 A1	25-02-2010

WO 2008072239	A2	19-06-2008	AU 2007330996 A1	19-06-2008
			EP 2104558 A2	30-09-2009
			JP 2010512244 A	22-04-2010
			US 2010203121 A1	12-08-2010

WO 03034979	A2	01-05-2003	AU 2002343191 A1	06-05-2003

WO 0180823	A2	01-11-2001	AU 5251301 A	07-11-2001
			BR 0110600 A	15-04-2003
			CA 2406008 A1	01-11-2001
			EP 1335693 A2	20-08-2003
			EP 2324812 A2	25-05-2011
			ES 2366886 T1	26-10-2011
			JP 2003534249 A	18-11-2003

US 2002064541	A1	30-05-2002	US 2010255107 A1	07-10-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/059423

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	B01J13/18	A01N25/28	A23L1/22	A23P1/04	A61K8/11
	A61K9/50	C09B67/00	C11D3/50	D06M23/12	
ADD.					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					

B. RECHERCHIERTER GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
B01J A01N A23L A23P A61K C09B C11D D06M					

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/093347 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; TOLEDANO OFER [IL]; BAR-SIMANTOV HAIM []) 7. August 2008 (2008-08-07) Ansprüche 1,3,27,28,33,34,44 Seite 17, Zeile 9 - Zeile 27 Seite 20, Zeile 32 - Seite 21, Zeile 3 Seite 24, Zeile 6 - Zeile 14 -----	1-8, 12-15
X	WO 2008/093346 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; TOLEDANO OFER [IL]; SERTCHOOK HANAN [IL]) 7. August 2008 (2008-08-07) Ansprüche 21,22 Seite 1 Seite 8 - Seite 10 Seite 13 Seite 18 - Seite 20 ----- -/--	1-8, 12-15

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2011	04/11/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Tarallo, Anthony

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/072239 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; TOLEDANO OFER [IL]; SERTCHOOK HANAN [IL] 19. Juni 2008 (2008-06-19) Ansprüche 1,5,7,11 Seite 9, Zeile 8 - Zeile 12 Seite 10, Zeile 3 - Zeile 19 Seite 14, Zeile 4 - Zeile 5 Seite 16, Zeile 6 - Zeile 20 Seite 22, Zeile 21 - Zeile 25 -----	9-11
A	WO 03/034979 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; LAPIDOT NOA [IL]; MAGDASSI SHLOMO [IL];) 1. Mai 2003 (2003-05-01) das ganze Dokument -----	1-15
A	WO 01/80823 A2 (SOL GEL TECHNOLOGIES LTD [IL]; LAPIDOT NOA [IL]; MAGDASSI SHLOMO [IL];) 1. November 2001 (2001-11-01) das ganze Dokument -----	1-15
A	US 2002/064541 A1 (LAPIDOT NOA [IL] ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059423

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008093347 A2	07-08-2008	AU 2008211554 A1	07-08-2008
		CA 2677185 A1	07-08-2008
		CN 101754677 A	23-06-2010
		EA 200970725 A1	26-02-2010
		EP 2118208 A2	18-11-2009
		JP 2010517997 A	27-05-2010
		KR 20090121291 A	25-11-2009
		US 2010016443 A1	21-01-2010

WO 2008093346 A2	07-08-2008	AU 2008211553 A1	07-08-2008
		CA 2677184 A1	07-08-2008
		EA 200970724 A1	26-02-2010
		EP 2109445 A2	21-10-2009
		JP 2010517996 A	27-05-2010
		KR 20090125243 A	04-12-2009
		US 2010047357 A1	25-02-2010

WO 2008072239 A2	19-06-2008	AU 2007330996 A1	19-06-2008
		EP 2104558 A2	30-09-2009
		JP 2010512244 A	22-04-2010
		US 2010203121 A1	12-08-2010

WO 03034979 A2	01-05-2003	AU 2002343191 A1	06-05-2003

WO 0180823 A2	01-11-2001	AU 5251301 A	07-11-2001
		BR 0110600 A	15-04-2003
		CA 2406008 A1	01-11-2001
		EP 1335693 A2	20-08-2003
		EP 2324812 A2	25-05-2011
		ES 2366886 T1	26-10-2011
		JP 2003534249 A	18-11-2003

US 2002064541 A1	30-05-2002	US 2010255107 A1	07-10-2010
