

(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
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/12135 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/00, (74) **Anwalt:** FABRY, Bernd: Cognis Deutschland GmbH,
7/02, 7/04 CRT-IP, Postfach 130 164, D-40551 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07717 (81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AL, AM, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE,
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. August 2000 (09.08.2000) GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK,
(25) Einreichungssprache: Deutsch MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
(30) **Angaben zur Priorität:** 99116262.9 18. August 1999 (18.08.1999) EP eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): PRIMACARE S.A. [ES/ES]; Pasaje Mariner, 9,
E-08025 Barcelona (ES).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): DEMORAGAS, Maria
[ES/ES]; Calle Sant Narcis, 28, Bajos, E-08310 Argen-
tona Barcelona (ES). GARCES, Jose [ES/ES]; C. Francesc
Macia, 19-3-1a, E-08760 Martorell (ES). VILADOT PE-
TIT, Josep-Luis [ES/ES]; C. Comte d'Urgell, 230-6-2a,
E-08036 Barcelona (ES).

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



WO 01/12135 A1

(54) **Title:** DECORATIVE COSMETIC PREPARATIONS CONTAINING CHITOSAN MICROCAPSULES CHARGED WITH
ACTIVE INGREDIENTS

(54) **Bezeichnung:** DEKORATIVE KOSMETISCHE ZUBEREITUNGEN MIT WIRKSTOFFEN BELADENE CHITOSANKAP-
SELN ENTHALTEND

(57) **Abstract:** Disclosed are decorative cosmetic preparations containing chitosan microcapsules charged with active ingredients.

(57) **Zusammenfassung:** Vorgeschlagen werden dekorative kosmetische Zubereitungen, welche mit Wirkstoffen beladene Chito-
sanmikrokapseln enthalten.

DEKORATIVE KOSMETISCHE ZUBEREITUNGEN MIT WIRKSTOFFEN BELADENE CHITOSANKAPSELN ENTHALTEND

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der dekorativen Kosmetik und betrifft Zubereitungen, insbesondere Make-Ups, Lippenstifte, Mascaras, Lidschatten und dergleichen, die sich dadurch auszeichnen, daß sie mit speziellen Wirkstoffen beladene Mikrokapseln enthalten, welche zu einem maßgeblichen Anteil aus Chitosan bestehen.

Stand der Technik

Der Wunsch schön und attraktiver auszusehen, ist seit Tausenden von Jahren in den Menschen verwurzelt. Obschon die Mittel, mit denen das erreicht werden sollte, sich immer wieder geändert haben, enthalten auch die modernen dekorativen Körperpflegemittel einen mehr oder weniger großen Anteil an Farbstoffen, die das Gesicht, die Augenregion, die Lippen und die Nägel farblich verändern. Daneben üben spezielle Inhaltsstoffe zusätzliche hautpflegende und hautschützende Wirkungen aus. Als Farbstoffe finden Weißpigmente wie Talkum, Zinkoxid, Kaolin, Titandioxid, anorganische Farbpigmente wie Eisenoxide, Chromoxide, Ultramarin, Manganviolett und organische Farbpigmente Anwendung. Außerdem werden häufig noch Pigmente wie Bismutoxychlorid, Glimmer, mit Titandioxid beschichteter Glimmer und Fischsilber eingesetzt, die einen Perlglanz erzeugen. Im Augen- und Lippenbereich dürfen nach dem Gesetz nur Farbstoffe verwendet werden, die eine entsprechende Schleimhautverträglichkeit aufweisen. Die große Verschiedenheit der Farbstoffe, die durch die Zahl der Pflegestoffe noch beträchtlich gesteigert wird, macht die Formulierung dekorativer kosmetischer Produkte aufwendig und problematisch. Nicht selten lassen sich die Stoffe nicht homogen einarbeiten, so daß insbesondere bei längerer Lagerung oder Wärmebelastung eine Separation eintritt, die das Produkt zwar nicht unmittelbar verdirbt, es jedoch unansehnlich macht. Es ist sofort klar, daß eine Verbraucherin, deren Lippenstift in der Wärme fleckig wird oder deren Nagellack sich nach wenigen Wochen entmischt, diese Kaufentscheidung nicht wiederholen wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, dekorative kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die Wirkstoffe, insbesondere Farbpigmente, in einer leicht zu formulierenden, temperatur-, lager- und tensidstabilen Form enthalten, eine hohe dermatologische

Verträglichkeit aufweisen und den Mitteln dabei gleichzeitig ein besonders attraktive äußeres Erscheinungsbild besitzen

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dekorative kosmetische Zubereitungen, enthaltend mit Wirkstoffen beladene Chitosanmikrokapseln.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verkapselung von Wirkstoffen, sowohl von Farbpigmenten als auch Pflegemitteln, die gewünschten Anforderungen in vorzüglicher Weise erfüllt. Die Kapseln sind temperatur-, lager- und tensidstabil, lassen sich leicht formulieren und geben den Wirkstoff erst bei mechanischem Druck, also beim Auftragen auf Haut oder Nägel frei. Durch den Einsatz von Chitosan als maßgeblicher Bestandteil der Kapseln wird ein weiterer Pflegeeffekt und eine hohe kosmetische Verträglich, insbesondere im Bereich der empfindlichen Augenschleimhäute erzielt. Insbesondere die mit verschiedenen Farbstoffen beladenen Mikrokapseln verleihen den Zubereitungen zudem ein interessantes optisches Erscheinungsbild.

Wirkstoffe

Die Auswahl der Wirkstoffe, die in den neuen Mikrokapseln eingeschlossen sind, ist an sich unkritisch. Vorzugsweise handelt es sich um Stoffe, die erst durch mechanische Zerstörung der Mikrokapseln freigesetzt werden. Es kann es sein, daß die in der Kapsel eingeschlossenen Stoffe überhaupt nicht freigesetzt werden sollen und ausschließlich dem Zweck dienen, der Zubereitung ein ästhetisches Äußeres zu verleihen; dies trifft beispielsweise vielfach für Farbstoffe zu. Typische Beispiele für Wirkstoffe, wie sie im Bereich der kosmetischen dekorativen Zubereitungen eingesetzt werden sind kosmetische Öle, Perlglanzwachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Vitamine, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Parfümöle und Farbstoffe.

Als **kosmetische Öle** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Steary-

lisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyleleat, Behenylbehenat, Behenylerucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyleleat, Erucylbehenat und Erucylerucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol,

AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der **EP 0693471 B1** beschrieben;
- 4-Aminobenzoensäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoensäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoensäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoensäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-di-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianiilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP 0818450 A1** beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der **EP 0694521 B1** beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der **DE 19712033 A1** (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der **Antioxidantien** eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren

(z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nucleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton. Als **Tyrosinhibitoren**, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen

Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamyglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Wirkstoffe können auch ausschließlich aus ästhetischen Gründen in den Kapseln enthalten und nicht für eine kontrollierte Freigabe vorgesehen sein.

Chitosanmikrokapseln

Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 μ m verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden flüssige Wirkstoffe in einer Matrix aufgenommen („microsponge“), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi Arabicum, Agar-Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre

Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteinghydrolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Beispiele für Mikrokapseln des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) : *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide).

In diesem Zusammenhang sei auch auf die deutsche Patentanmeldung **DE 19712978 A1** (Henkel) hingewiesen, aus der Chitosanmikrosphären bekannt sind, die man erhält, indem man Chitosane oder Chitosanderivate mit Ölkörpern vermischt und diese Mischungen in alkalisch eingestellte Tensidlösungen einbringt. Aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19756452 A1** (Henkel) ist ferner auch die Verwendung von Chitosan als Verkapselungsmaterial für Tocopherol bekannt. Chitosanmikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patentanmeldungen der Patentanmelderin. Man unterscheidet dabei im wesentlichen die beiden folgenden Verfahren:

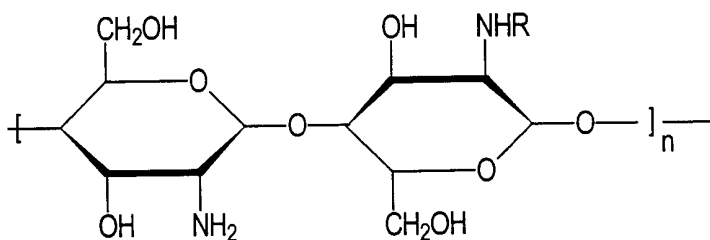
- (1) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man
 - (a) aus Gelbildnern, Chitosanen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
 - (b) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
 - (c) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

- (2) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens einen Wirkstoff enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man
 - (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
 - (b) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,

- (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

Als **Gelbildner** vorzugsweise solche Stoffe in Betracht gezogen, welche die Eigenschaft zeigen in wäßriger Lösung bei Temperaturen oberhalb von 40 °C Gele zu bilden. Typische Beispiele hierfür sind Heteropolysaccharide und Proteine. Als thermogelierende Heteropolysaccharide kommen vorzugsweise Agarosen in Frage, welche in Form des aus Rotalgen zu gewinnenden Agar-Agar auch zusammen mit bis zu 30 Gew.-% nicht-gelbildenden Agaropektinen vorliegen können. Hauptbestandteil der Agarosen sind lineare Polysaccharide aus D-Galaktose und 3,6-Anhydro-L-galaktose, die alternierend β -1,3- und β -1,4-glykosidisch verknüpft sind. Die Heteropolysaccharide besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 110.000 bis 160.000 und sind sowohl farb- als auch geschmacklos. Als Alternativen kommen Pektine, Xanthane (auch Xanthan Gum) sowie deren Mischungen in Frage. Es sind weiterhin solche Typen bevorzugt, die noch in 1-Gew.-%iger wäßriger Lösung Gele bilden, die nicht unterhalb von 80 °C schmelzen und sich bereits oberhalb von 40 °C wieder verfestigen. Aus der Gruppe der thermogelierenden Proteine seien exemplarisch die verschiedenen Gelatine-Typen genannt.

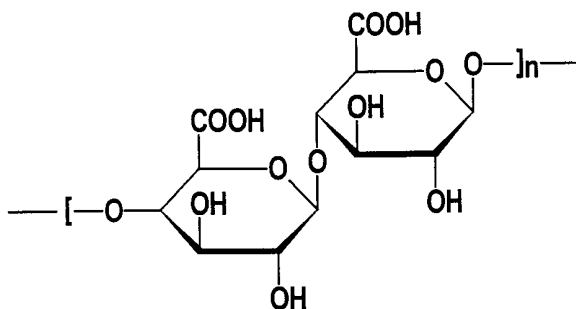
Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-232**). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in **HAPPI 27, 57 (1990)**, O. Skaugrud in **Drug Cosm.Ind. 148, 24 (1991)** und E. Onsoyen et al. in **Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991)** erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in

einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus **Makromol. Chem. 177, 3589 (1976)** oder der französischen Patentanmeldung **FR 2701266 A** bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4442987 A1** und **DE 19537001 A1** (Henkel) offenbart werden und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen und/oder eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% besitzen. Aus Gründen der besseren Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel in Form ihrer Salze, vorzugsweise als Glycolate eingesetzt.

Die **anionische Polymere** haben die Aufgabe, mit den Chitosanen Membranen zu bilden. Je nach Herstellverfahren können sie in der Matrix enthalten sein (dann erfolgt die Membranbildung durch Behandlung mit den Chitosanlösungen) oder als Fällungsmittel für die in der Matrix enthaltenen Chitosane dienen. Als anionische Polymere eignen sich vorzugsweise Salze der Alginsäure. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:



Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginate liegt im Bereich von 150.000 bis 250.000. Dabei sind als Salze der Alginsäure sowohl deren vollständige als auch deren partiellen Neutralisationsprodukte zu verstehen, insbesondere die Alkalisalze und hierunter vorzugsweise das Natriumalginat („Algin“) sowie die Ammonium- und Erdalkalisalze. besonders bevorzugt sind Mischalginat, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginat. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kommen für diesen Zweck jedoch auch anionische Chitosanderivate, wie z.B. Carboxylierungs- und vor allem Succinylierungsprodukte in Frage, wie

sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift **DE 3713099 C2** (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung **DE 19604180 A1** (Henkel) beschrieben werden.

Zur Herstellung der Chitosanmikrokapseln stellt man beispielsweise eine 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Gelbildners, vorzugsweise des Agar-Agars her und erhitzt diese unter Rückfluß. In der Siedehitze, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, wird eine zweite wäßrige Lösung zugegeben, welche das Chitosan in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-% und den Wirkstoff in Mengen von 0,1 bis 25 und insbesondere 0,25 bis 10 Gew.-% enthält; diese Mischung wird als Matrix bezeichnet. Die Beladung der Mikrokapseln mit Wirkstoffen kann daher ebenfalls 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Kapselgewicht betragen. Falls gewünscht, können zu diesem Zeitpunkt zur Viskositätseinstellung auch wasserunlösliche Bestandteile, beispielsweise anorganische Pigmente zugegeben werden, wobei man diese in der Regel in Form von wäßrigen oder wäßrig/alkoholischen Dispersionen zusetzt. Zur Emulgierung bzw. Dispergierung der Wirkstoffe kann es ferner von Nutzen sein, der Matrix Emulgatoren und/oder Lösungsvermittler hinzuzugeben.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarboxylat.

Die **Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid** an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsproduk-

ten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Typische Beispiele für geeignete **Partialglyceride** sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

Als **Sorbitanester** kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

Typische Beispiele für geeignete **Polyglycerinester** sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether

(Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische.

Beispiele für weitere geeignete **Polyolester** sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

Weiterhin können als Emulgatoren **zwitterionische Tenside** verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin.

Schließlich kommen auch **Kationtenside** als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Lösungsvermittler oder **Hydrotrope** eignen sich beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Letztere besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

➤ Glycerin;

- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Die Konzentration der Emulgatoren kann bezogen auf die Wirkstoffe 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% betragen. Die Menge an Lösungsvermittler richtet sich ausschließlich nach der Wasserlöslichkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit der Wirkstoffe.

Nach der Herstellung der Matrix aus Gelbildner, Chitosan und Wirkstoff wird in einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens die Matrix in einer Ölphase unter starker Scherung sehr fein dispergiert, um bei der nachfolgenden Verkapselung möglichst kleine Teilchen herzustellen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Matrix auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 60 °C zu erwärmen, während man die Ölphase auf 10 bis 20 °C kühlt. Im dritten Schritt erfolgt dann die eigentliche Verkapselung, d.h. die Ausbildung der Hüllmembran durch Inkontaktbringen des Chitosans in der Matrix mit den anionischen Polymeren. Hierzu empfiehlt es sich, die in der Ölphase dispergierte Matrix bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 60 °C mit einer wässrigen, etwa 0,1 bis 3 und vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-%ige wässrigen Lösung des Anionpolymers, vorzugsweise des Alginats zu waschen und dabei gleichzeitig die Ölphase zu entfernen.

In gleicher Weise ist es möglich, im ersten Schritt eine Matrix aus Gelbildner, Anionpolymer und Wirkstoff herzustellen, die Matrix in einer Ölphase zu dispergieren und dann die Kapseln durch Fällung mit einer Chitosanlösung herzustellen. Dazu reicht es aus, in der obigen Herstellvorschrift nur jeweils „Anionpolymer“ und „Chitosan“ zu vertauschen und die Mengenangaben beizubehalten. In zwei weiteren alternativen Ausführungsformen kann jeweils auf die Dispergierung in einer Ölphase verzichtet werden, dann werden jedoch in der Folge eher größere Kapseln erhalten. Somit stehen zur Herstellung der Chitosanmikrokapseln insgesamt vier Verfahren zur Verfügung. Die

dabei resultierenden wäßrigen Zubereitungen weisen in der Regel einen Mikrokapselgehalt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% auf. In manchen Fällen kann es dabei von Vorteil sein, wenn die Lösung der Polymeren weitere Inhaltsstoffe, beispielsweise Emulgatoren oder Konservierungsmittel enthält. Nach Filtration werden Mikrokapseln erhalten, welche im Mittel einen Durchmesser im Bereich von vorzugsweise 1 bis 3 mm aufweisen. Es empfiehlt sich, die Kapseln zu sieben, um eine möglichst gleichmäßige Größenverteilung sicherzustellen. Die so erhaltenen Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig.

Dekorative kosmetische Zubereitungen

Mit Wirkstoffen beladene Chitosanmikrokapseln erweisen sich als besonders lager- und tensidstabil und sind dabei außerordentlich hautverträglich. Die Wirkstoffe werden stabil eingeschlossen und erst unter mechanischem Druck freigesetzt. Damit eignen sich die mit Wirkstoffen beladenen Chitosanmikrokapseln in besonderer Weise zur Herstellung von dekorativen kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Make-Ups, Rouges, Lippenstiften, Mascaras, Kajalstiften, Lidschatten, Nagellacken und dergleichen, denen sie zudem noch ein interessantes optisches Äußere verleihen. Der Anteil der Mikrokapseln an diesen Mitteln kann 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 50 und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% betragen.

Die kosmetischen Zubereitungen können des weiteren milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Die oben genannten Zubereitungen können ferner weitere typische Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, die im wesentlichen mit denen, die im Kapitel „Wirkstoffe“ genannt wurden, identisch sind und daher an dieser Stelle nicht ein weiteres Mal aufgezählt werden sollen. Eine Reihe von Formulierungen sind im Beispielteil enthalten. Zu den bislang nicht genannten Hilfs- und Zusatzstoffen zählen indes die folgenden:

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sig-

ma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglycoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Dimethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in **Cosm.Toil.** 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reis-keimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißemulgierungen oder aber nach dem PIT-Verfahren erfolgen. Typischerweise enthalten die dekorativen Zubereitungen nur einen Typ von Mikrokapseln, beispielsweise mit Farbpigmenten oder Pflegestoffen, es ist jedoch auch möglich, Chitosanmikrokapseln mit unterschiedlicher Beladung einzusetzen. Dies schließt zum einen Mischungen von Mikrokapseln unterschiedlicher Beladung als auch zum anderen Mikrokapseln ein, welche mit zwei oder mehr miteinander kompatiblen Wirkstoffen beladen sind.

Beispiele

Beispiel H1. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in 88 ml Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG), 10 g Paraffinöl, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in 64 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 0,5 Gew.-%ige Natriumalginatlösung getropft. Zum Erhalt von Mikrokapseln gleichen Durchmessers wurden die Zubereitungen anschließend gesiebt.

Beispiel H2. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG), 0,5 g Tocopherolacetat und 0,5 g Phenonip® (in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wäßrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Natriumalginat und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wäßrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wäßrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Beispiel H3. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in 88 ml Wasser und dann mit einer Zubereitung von 2,5 g Natriumalginat in Form einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, 1 g Eisenoxid, 0,5 g Phenonip® und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in 64 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 1 Gew.-%ige Lösung von Chitosanglycolat in Wasser getropft. Zum Erhalt von Mikrokapseln gleichen Durchmessers wurden die Zubereitungen anschließend gesiebt.

Beispiel H4. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa

30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 2,5 g Natriumalginat in Form einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung, 5 g Glimmerpigmente und 0,5 g Phenonip® (in ad 100 g Wasser versetzt). Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wässrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosanglycolat und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wässrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Beispiel H5. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 2,5 g Natriumalginat in Form einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung, 5 g Campher und 0,5 g Phenonip® (in ad 100 g Wasser versetzt). Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wässrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Chitosanglycolat und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wässrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Reihe von Formulierungsbeispiele für verschiedene dekorative Kosmetikprodukte unter Einsatz von mit Wirkstoffen beladenen Chitosanmikrokapseln. Alle Angaben verstehen sich als Gew.-%. Es bedeuten: (1) Getönte Tagescreme; (2) Pudercreme; (3) Gepreßter Gesichtspuder; (4) Loser Gesichtspuder; (5) Rouge; (6) Lip Gloss; (7) Pflegender Lippenstift; (8) Dekorativer Lippenstift; (9) Eyeliner; (10) Wimperntusche; (11) Gepreßter Lidschatten; (12) Lidschatten in Emulsionsform; (13) Pearllack; (14) Cremelack.

Tabelle 1
Beispielrezepturen - Dekorative Kosmetik (Teil 1)

Zusammensetzung	1	2	3	4	5	6	7
Glyceryl Stearat	4,0	1,8	-	-	-	-	-
PEG-20 Sorbityl Laurat	1,0	0,7	-	-	-	-	-
Cetyl Alkohol	1,0	-	-	-	-	-	-
Lanolinyl Alkohol	-	4,0	-	-	3,0	45,0	3,0
Stearinsäure	2,0	-	-	-	-	-	-
Isopropyl Stearat	-	-	2,0	-	-	-	-
Cetylstearyl Octanoat	5,0	-	-	-	-	-	-
Octyl Palmitat	3,0	-	-	-	-	-	-
Oleyl Oleat	-	3,2	-	-	-	-	-
Dimethylpolysiloxan	-	-	-	-	2,5	10,0	-
Stearoxydimethicone	-	-	-	-	-	-	1,0
Bienenwachs	-	-	-	-	-	2,0	-
Carnauba Wachs	-	-	-	-	-	1,0	3,0
Candelilla Wachs	-	-	-	-	-	-	7,0
Ozokerit	-	-	-	-	-	2,0	-
Ricinusöl	-	-	-	-	-	15,0	82,5
Lanolin	-	-	-	-	-	-	10,0
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H1	7,0	7,5	2,0	-	2,5	5,0	-
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H2	-	-	-	-	-	-	2,0
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H3	-	-	-	0,5	-	-	-
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H4	-	-	-	11,0	-	-	-
D-Panthenol	-	-	-	-	-	-	0,5
Xanthan Gum	0,4	-	-	-	-	-	-
Magnesium Stearat	-	-	3,0	-	-	-	-
Zink Stearat	-	-	-	-	4,5	-	-
Carboxymethylcellulose	-	0,3	-	-	-	-	-
Polybutylen	-	-	-	-	-	17,0	-
Talkum	4,0	9,0	30,0	65,5	17,5	-	-
Kaolin	-	-	-	5,0	-	-	-
Magnesium Silicat	5,0	0,3	33,0	15,0	22,0	-	-
Titandioxid	1,5	4,0	5,0	-	8,0	-	-
Eisenoxid	0,8	1,1	2,0	-	4,0	-	-
Glimmer Pigmente	-	-	7,0	-	35,0	3,0	-
Propylenglycol	5,0	10,0	-	-	-	-	-
Triethanolamin	-	1,0	-	-	-	-	-
Parfümöl	0,5	0,4	0,5	1,0	0,5	-	0,4
	ad 100						

Tabelle 1
Beispielrezepturen - Dekorative Kosmetik (Teil 2)

Zusammensetzung	8	9	10	11	12	13	14
Glyceryl Stearat	-	-	6,0	-	5,5	-	-
Lanonyl Alkohol	-	-	-	0,5	1,5	-	-
Oleth-10	-	-	-	-	1,5	-	-
Stearinsäure	-	-	1,0	-	1,0	-	-
Paraffinöl	-	-	49,0	-	-	-	-
Isopropyl Stearat	-	-	-	2,0	3,0	-	-
Isostearyl Isostearat	12,0	-	-	-	-	-	-
Myristyl Lactat	6,0	-	-	-	-	-	-
Dimethylpolysiloxan	-	-	-	-	2,0	-	-
Bienenwachs	3,0	-	16,0	-	2,5	-	-
Carnauba Wachs	2,5	-	3,0	-	-	-	-
Candelilla Wachs	2,0	-	-	-	-	-	-
Ozokerit	2,0	-	-	-	-	-	-
Ricinusöl	44,5	-	1,5	-	-	-	-
Lanolin	5,0	-	-	-	-	-	-
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H1	2,0	-	-	3,5	3,0	-	-
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H2	0,5	-	-	-	-	-	-
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H4	6,0	7,0	12,0	10,0	8,0	-	-
Chitosanmikrokapseln nach Beispiel H5	-	-	-	-	-	1,5	1,5
PVP/Hexadecen-Copolymer	-	-	3,0	-	-	-	-
Polyvinylpyrrolidon	-	-	-	0,5	-	-	-
Zink Stearat	-	-	-	2,0	-	-	-
Carboxymethylcellulose	-	1,5	-	-	-	-	-
Talkum	-	-	-	36,0	-	-	-
Kaolin	-	-	-	5,0	-	-	-
Magnesium Silicat	-	1,5	-	-	2,0	-	-
Stearalkoniumhektorit	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Titandioxid	2,0	-	-	5,0	2,0	0,6	1,0
Bismutoxychlorid	-	-	-	20,0	-	0,2	-
Triethanolamin-Schellack	-	2,0	-	-	-	-	-
Organische Farbstoffpigmente	12,0	-	-	15,0	8,0	1,2	1,0
Methylacetat	-	-	-	-	-	8,0	10,0
Ethylacetat	-	-	-	-	-	8,0	18,0
Propylacetat	-	-	-	-	-	12,0	16,0
Butylacetat	-	-	-	-	-	25,0	23,0
Polyesterharz	-	-	-	-	-	7,5	-
Nitrocellulose/Isopropylalkohol	-	-	-	-	-	21,0	19,0
Toluosulfonamid/Formaldehyd Harz	-	-	-	-	-	9,0	11,0
Polyacrylat	-	-	-	-	-	-	1,5
Campher	-	-	-	-	-	1,5	1,5
Dibutylphthalat	-	-	-	-	-	5,0	5,0
Propylenglycol	-	5,0	2,0	-	5,0	-	-
Parfümöl	0,4	-	-	-	0,5	-	-
Wasser	ad 100						

Patentansprüche

1. Dekorative kosmetische Zubereitungen, enthaltend mit Wirkstoffen beladene Chitosanmikrokapseln.
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Wirkstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von kosmetischen Ölen, Perlglanzwachsen, Stabilisatoren, biogenen Wirkstoffen, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Konservierungsmitteln, Insektenrepellentien, Selbstbräunern, Parfümölen und Farbstoffen.
3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mit Wirkstoffen beladene Chitosanmikrokapseln enthalten, die man erhält, indem man
 - (a) aus Gelbildnern, Chitosanen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet und
 - (b) die Matrix mit wäßrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt .
4. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mit Wirkstoffen beladene Chitosanmikrokapseln enthalten, die man erhält, indem man
 - (a) aus Gelbildnern, Chitosanen und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
 - (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
 - (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Lösungen anionischer Polymere behandelt und dabei die Ölphase entfernt.
5. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mit Wirkstoffen beladene Chitosanmikrokapseln enthalten, die man erhält, indem man
 - (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet und
 - (b) die Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen behandelt .
6. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mit Wirkstoffen beladene Chitosanmikrokapseln enthalten, die man erhält, indem man
 - (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und Wirkstoffen eine Matrix zubereitet,
 - (b) die Matrix in einer Ölphase dispergiert,

- (c) die dispergierte Matrix mit wäßrigen Chitosanlösungen behandelt und dabei die Ölphase entfernt.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikrokapseln als Gelbildner Heteropolysaccharide oder Proteine enthalten.
 8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikrokapseln Chitosane enthalten, die ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen.
 9. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikrokapseln als anionische Polymere Salze der Alginsäure oder anionische Chitosanderivate enthalten.
 10. Verwendung von mit Wirkstoffen beladenen Mikrokapseln zur Herstellung von dekorativen kosmetischen Zubereitungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No
PCT/EP 00/07717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/00 A61K7/02 A61K7/04				
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) IPC 7 A61K				
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) PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	FR 2 699 545 A (OREAL) 24 June 1994 (1994-06-24)	1-6,9		
Y	page 4, line 36 -page 5, line 32; claims 1,610,11; examples B,C,D,E ---	8		
X	DE 197 12 978 A (HENKEL KGAA) 1 October 1998 (1998-10-01) cited in the application	1-6,8,9		
Y	page 2, line 59 - line 67; claims 1-4,6 ---	7,10		
X	US 5 620 706 A (DUMITRIU SEVERIAN ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) column 1, line 62 -column 2, line 5 column 2, line 35 - line 37; tables 1,3 ---	1-7		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> </tr> </table>			*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
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	Date of mailing of the international search report			
19 January 2001	29/01/2001			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Minas, S			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No PCT/EP 00/07717

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 45 246 A (HENKEL KGAA) 24 June 1999 (1999-06-24) cited in the application claims 1-4,10 ---	8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 195 (C-1049), 16 April 1993 (1993-04-16) & JP 04 342729 A (NITTA GELATIN INC), 30 November 1992 (1992-11-30) abstract ---	7,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 040 (C-474), 5 February 1988 (1988-02-05) & JP 62 190110 A (FUJI BOSEKI KK;OTHERS: 01), 20 August 1987 (1987-08-20) abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-273776 abstract ---	1-10
A	CHRISTIANSEN S: "ENCAPSULATION- CHANGING THE FACE OF COSMETICS" SOAP COSMETICS CHEMICAL SPECIALTIES,US,MAC.NAIR-DORLAND CO. NEW YORK, vol. 66, no. 9, page 28-30 XP000166119 ISSN: 0091-1372 the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07717

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2699545 A	24-06-1994	NONE	
DE 19712978 A	01-10-1998	AU 7036598 A WO 9843609 A EP 0969807 A	22-10-1998 08-10-1998 12-01-2000
US 5620706 A	15-04-1997	CA 2148851 A	11-10-1996
DE 19845246 A	24-06-1999	NONE	
JP 04342729 A	30-11-1992	NONE	
JP 62190110 A	20-08-1987	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07717

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A61K7/00 A61K7/02 A61K7/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 A61K

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)

PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 699 545 A (OREAL) 24. Juni 1994 (1994-06-24)	1-6,9
Y	Seite 4, Zeile 36 -Seite 5, Zeile 32; Ansprüche 1,610,11; Beispiele B,C,D,E ---	8
X	DE 197 12 978 A (HENKEL KGAA) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) in der Anmeldung erwähnt	1-6,8,9
Y	Seite 2, Zeile 59 - Zeile 67; Ansprüche 1-4,6 ---	7,10
X	US 5 620 706 A (DUMITRIU SEVERIAN ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) Spalte 1, Zeile 62 -Spalte 2, Zeile 5 Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 37; Tabellen 1,3 ---	1-7
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07717

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 45 246 A (HENKEL KGAA) 24. Juni 1999 (1999-06-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4,10 ---	8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 195 (C-1049), 16. April 1993 (1993-04-16) & JP 04 342729 A (NITTA GELATIN INC), 30. November 1992 (1992-11-30) Zusammenfassung ---	7,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 040 (C-474), 5. Februar 1988 (1988-02-05) & JP 62 190110 A (FUJI BOSEKI KK;OTHERS: 01), 20. August 1987 (1987-08-20) Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-273776 Zusammenfassung ---	1-10
A	CHRISTIANSEN S: "ENCAPSULATION- CHANGING THE FACE OF COSMETICS" SOAP COSMETICS CHEMICAL SPECIALTIES,US,MAC.NAIR-DORLAND CO. NEW YORK, Bd. 66, Nr. 9, Seite 28-30 XP000166119 ISSN: 0091-1372 das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/07717

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2699545 A	24-06-1994	KEINE	
DE 19712978 A	01-10-1998	AU 7036598 A WO 9843609 A EP 0969807 A	22-10-1998 08-10-1998 12-01-2000
US 5620706 A	15-04-1997	CA 2148851 A	11-10-1996
DE 19845246 A	24-06-1999	KEINE	
JP 04342729 A	30-11-1992	KEINE	
JP 62190110 A	20-08-1987	KEINE	