



(10) **DE 10 2006 035 659 B4** 2014.12.24

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2006 035 659.4**
 (22) Anmeldetag: **31.07.2006**
 (43) Offenlegungstag: **07.02.2008**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **24.12.2014**

(51) Int Cl.: **C09D 103/08** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)
C08B 31/12 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
fit GmbH, 02788 Zittau, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:

(74) Vertreter:
**Sommer, Peter, Dipl.-Wirtsch.-Ing., 68165
 Mannheim, DE**

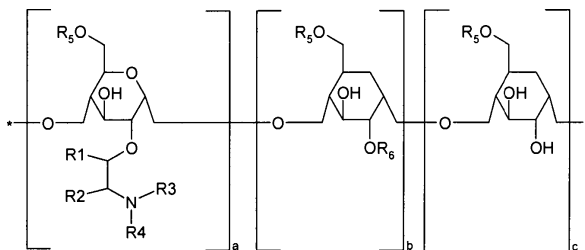
US	3 332 792	A
US	3 598 623	A
US	4 374 673	A
US	2 917 506	A
US	2 935 436	A

(72) Erfinder:
Bruzzano, Stefano, Dr., 14469 Potsdam, DE;
Bohrisch, Jörg, Dr. rer. nat., 13187 Berlin, DE;
Storsberg, Joachim, Dr., 55286 Wörrstadt, DE;
Zimmermann, Arvid, Dr., 13187 Berlin, DE

(54) Bezeichnung: **Beschichtungsmaterialien auf Stärkebasis mit kontrollierbarem Auflösverhalten, sowie deren Verwendung**

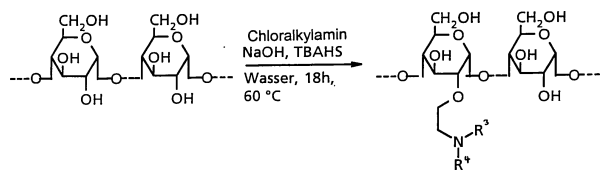
(57) Hauptanspruch: Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Stärkederivat enthält, das zumindest teilweise mit einer Ethylaminofunktionalität an der Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C₂ O-alkyliert ist gemäß Formel I,

Heteroaryl-Substituenten und/oder Carboxymethyl, das als freie Säure, als Alkalimetallsalz und/oder als Ester vorliegen kann,
 R⁶ ausgewählt ist aus C1-C12-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl- und/oder Heteroaryl-Substituenten
 das Verhältnis von a/(a + b + c) zwischen 0,35 und 0,8 liegt,
 das Verhältnis von b/(a + b + c) zwischen 0 und 0,9 liegt,
 das Verhältnis von c/(a + b + c) zwischen 0,91 und 0 liegt
 wobei die Summe der Verhältnisse a/(a + b + c), b/(a + b + c) und c/(a + b + c) so gewählt ist, dass sie 1 beträgt und die Monomereinheiten in beliebiger Reihenfolge untereinander verknüpft sein können.



Formel I

wobei
 R¹ bis R⁴ ausgewählt sind aus linearem oder verzweigen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Hydroxy-, Alkoxy-, Amino-Substituenten und bis auf R³ und R⁴ auch Wasserstoff und gleich oder verschieden sein können und/oder R¹ mit R² und/oder R³ mit R⁴ gemeinsam einen Ring bilden der aliphatisch oder aromatisch sein und Heteroatome enthalten kann,
 R⁵ ausgewählt ist aus Wasserstoff, linear oder verzweigtem C1-C12-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl- und/oder



Bsp. 1: R³ = R⁴ = [|]Pr

Bsp. 2: R³/R⁴ = 

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial, das ein Stärke-derivat enthält, das zumindest teilweise mit einer Ethylaminofunktionalität einer Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C₂ der Monomere O-alkyliert ist.

[0002] Ebenso werden Verwendungszwecke des Beschichtungsmaterials angegeben.

[0003] Die gesteuerte Freisetzung von Aktivstoffen wird gewöhnlich angestrebt, um die verschiedenen Funktionalitäten von Aktivstoffen, beispielsweise im Wäschewaschverfahren, optimal zu nutzen. Um eine optimale Wirkungsentfaltung sämtlicher Aktivstoffe zu ermöglichen, werden zweckmäßigerweise erst die waschaktiven Substanzen appliziert und danach die anderen Aktivstoffe. Der Verbraucher dosiert die unterschiedlichen Aktivstoffgattungen deshalb meist in der Form, dass er zwei unterschiedliche Produkte vor dem Waschprozess in zwei Kammern der Waschmaschine einfüllt. Unter Waschmaschine in diesem Zusammenhang sind Maschinen gemeint, mit denen Textilien oder Geschirr gereinigt werden können.

[0004] Das manuelle Dosieren von zwei verschiedenen Mitteln in zwei Kammern, oder das getrennte Dosieren von zwei Mitteln hintereinander während des Waschvorgangs, ist jedoch umständlich und aufwendig. Daher ist man dazu übergegangen, sämtliche Aktivstoffe von Waschmittelzubereitungen in einer einzigen Portion eines einzigen Produktes zuzugeben, wobei über „controlled-release-Mechanismen“ eine zeitlich gesteuerte Freisetzung der Aktivstoffe ermöglicht wird. Zu Waschbeginn können alle Aktivstoffe in einer einzigen Portion zugegeben werden. Bestimmte ausgewählte Aktivstoffe, die beispielsweise für die Nachbehandlung bestimmt sind, werden nicht unmittelbar nach der Zugabe, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt (Stadium) des Waschverfahrens freigesetzt und entfalten dann erst ihre Wirkung.

[0005] Eine Möglichkeit der kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen besteht in der Umhüllung/Beschichtung dieser mit einem sensitiven Material. Dieses Hüllmaterial verliert auf einen bestimmten Reiz oder als Folge einstellbarer Bedingungen, ganz oder teilweise seine Integrität, so dass die umhüllten Aktivstoffe freigesetzt werden. Nach dem Stand der Technik gibt es hierzu verschiedene Möglichkeiten: Man kann sich der Temperatursensitivität, der Ionenstärke, der pH-Sensitivität und/oder der mechanischen Eigenschaften eines Umhüllungsmaterial bedienen. Temperatursensitiv heißt, dass bei Überschreiten oder Unterschreiten einer bestimmten Temperatur oder eines bestimmten Temperaturintervalls das temperatursensitive Hüllmaterial ganz oder teilweise seine Integrität, z. B. durch Schmelzen oder Auflösen, verliert. In gleicher Weise verliert ein pH-sensitives Umhüllungsmaterial bei Überschreiten oder Unterschreiten eines definierten pH-Wertes oder pH-Bereiches ganz oder teilweise seine Integrität, beispielsweise durch Auflösen.

[0006] Beispiele für die Kombination von pH-abhängigem und temperaturabhängigem Auflösungsverhalten sind in EP 0 284 191 A2 und EP 0 284 334 A2 beschrieben. Dort wird ein wasserlöslicher polymerer Film zur Freisetzung von Waschadditiven im Spülgang von Waschmaschinen beschrieben. Der Film bleibt während des normalen Waschganges intakt, löst sich aber im Spülgang schnell auf. In dem polymeren Film wird ein Material mit pH-Wert abhängigem Lösungsverhalten mit einem Material kombiniert, welches ein negatives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt. Dadurch soll gewährleistet sein, dass die Filme sich nicht bereits bei hohen Temperaturen auflösen.

[0007] Weiterhin beschreibt die Offenlegungsschrift DE 103 38 882 A1 ein Waschmittel mit steuerbarer Aktivstofffreisetzung. Die gesteuert freisetzbaren Aktivstoffe liegen dabei in Form von Additiven, bestehend aus Kern und Umhüllung, vor.

[0008] Offenlegungsschrift DE 197 27 073 A1 beschreibt eine umhüllte Reinigungsmittelkomponente. Dabei handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung umhüllter Feststoffpartikel sowie umhüllte Feststoffpartikel, wobei als Umhüllung ein Material mit einem plastischen Erstarrungsbereich und einem Schmelzbereich zwischen 45°C und 75°C eingesetzt wird. Die umhüllenden Feststoffpartikel müssen dabei eine Teilchengröße von nicht weniger als 0.05 mm, insbesondere nicht weniger als 0.1 mm aufweisen. Weiterhin beschreibt die Offenlegungsschrift die Verwendung umhüllter Feststoffpartikel in Reinigungsmitteln.

[0009] Eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine wird in der Offenlegungsschrift DE 198 34 180 A1 beschrieben. Diese ist durch eine Basiszusammensetzung gekennzeichnet, die ihre Funktion im Wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, in Form einer Tablette, und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfasst, die ihre Funktion im Wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, und einen den (die) Kern(e) im

Wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfasst, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt, wobei mindestens ein Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, dass die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im Wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern, sowie Verfahren zur Durchführung eines Geschirrspülzyklus in einer Geschirrspülmaschine unter Verwendung der Zusammensetzung.

[0010] Als Umhüllungsmaterialien werden in dieser Offenlegungsschrift verschiedene Polymere, unter anderem Kohlenhydrate, aufgezählt. Als basische Gruppen werden Amingruppen, insbesondere sekundäre oder tertiäre Amine, genannt.

[0011] Die US 4,374,673 A offenbart wässrige Dispersionen, die im Wesentlichen aus feinverteilten, ausgehärteten Harzpartikeln, einem kationischen Stärkedispersionsmittel für die Hartpartikel, einem anionischen oberflächenaktiven Mittel und Wasser bestehen.

[0012] Aus der US 3,598,623 A sind Carboxylaminostärkeether und Papierbeschichtungszusammensetzung, die diese enthalten, bekannt.

[0013] Die US 2,935,436 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Papiers, bei dem ein Aminostärkeether eingesetzt wird.

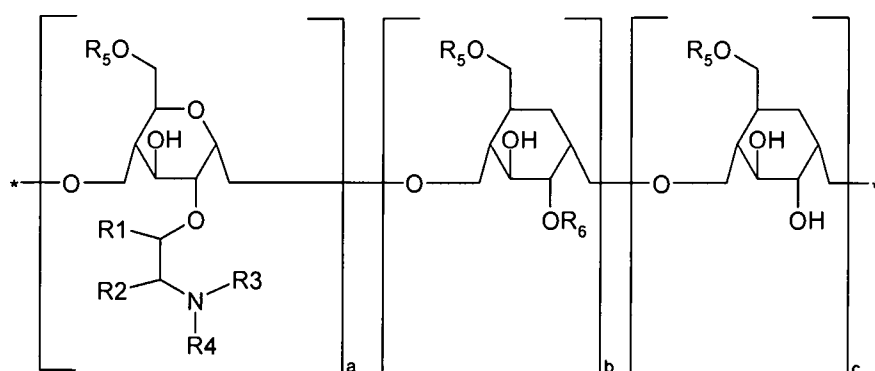
[0014] Die US 2,917,506 A betrifft Aminoalkylether von Stärke, die in kaltem Wasser löslich sind.

[0015] Die US 3,332,792 A beschreibt die Herstellung von Lichthofschuttschichten, bei denen gewisse Aminostärkeether zum Einsatz kommen.

[0016] Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial sowie ein Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial bereitzustellen, das eine in Abhängigkeit vom pH-Wert verbesserte variable Löslichkeit aufweist.

[0017] Diese Aufgabe wird durch das Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial des Anspruchs 1 gelöst. In den Ansprüchen 9 bis 11 werden Verwendungszwecke des Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterials angegeben. Die abhängigen Ansprüche stellen vorteilhafte Weiterbildungen dar.

[0018] Erfindungsgemäß wird ein Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial bereitgestellt, das ein Stärkederivat enthält, das zumindest teilweise mit einer Ethylaminofunktionalität an der Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C₂ der Monomere O-alkyliert ist gemäß Formel I,



Formel I

wobei

R¹ bis R⁴ ausgewählt sind aus linearem oder verzweigen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Hydroxy-, Alkoxy-, Amino-Substituenten und bis auf R³ und R⁴ auch Wasserstoff und gleich oder verschieden sein können und/oder R¹ mit R² und/oder R³ mit R⁴ gemeinsam einen Ring bilden, der aliphatisch oder aromatisch sein und Heteroatome enthalten kann,

R⁵ ausgewählt ist aus Wasserstoff, linear oder verzweigtem C1-C12-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl- und/oder Heteroaryl-Substituenten und/oder Carboxymethyl, das als freie Säure, als Alkalimetallsalz und/oder als Ester vorliegen kann,

R⁶ ausgewählt ist aus C1-C12-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl- und/oder Heteroaryl-Substituenten

das Verhältnis von $a/(a + b + c)$ zwischen 0,35 und 0,8 liegt,

das Verhältnis von $b/(a + b + c)$ zwischen 0 und 0,9 liegt,

das Verhältnis von $c/(a + b + c)$ zwischen 0,91 und 0 liegt

wobei die Summe der Verhältnisse $a/(a + b + c)$, $b/(a + b + c)$ und $c/(a + b + c)$ so gewählt ist, dass sie 1 beträgt und die Monomereinheiten auf beliebiger Reihenfolge untereinander verknüpft sein können.

[0019] Es ist bevorzugt, wenn das Verhältnis $b/(a + b + c)$ zwischen 0,1 und 0,3 liegt.

[0020] Ebenso ist es bevorzugt, wenn das Verhältnis $c/(a + b + c)$ zwischen 0,8 und 0,3 liegt.

[0021] Erfindungsgemäß kann die Auftragung des Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterials sowohl einzeln als auch mehrschichtig erfolgen. Bei der Einkomponentenausführung wird die zu schützende Schicht/Partikel mit Stärkederivaten mit einer Amin-Schaltfunktionalität beschichtet (mit oder ohne Haftvermittler). Bei der Mehrkomponentenausführung werden auf die zu schützende Schicht/Material abwechselnd kationische und mit einer Amin-Schaltfunktionalität versehene anionische-Stärkederivate (z. B. Stärkesulfate, Carboxymethylstärken) (= Symplex) aufgebracht. Auch in diesem Fall erfolgt eine pH-Wert-abhängige Auflösung des Symplex.

[0022] Dabei beträgt die Schichtdicke jeder Schicht zwischen 0,01 und 2000 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 1000 μm . Oberhalb eines pH-Wertes von 8 ist das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial weitgehend wasserunlöslich.

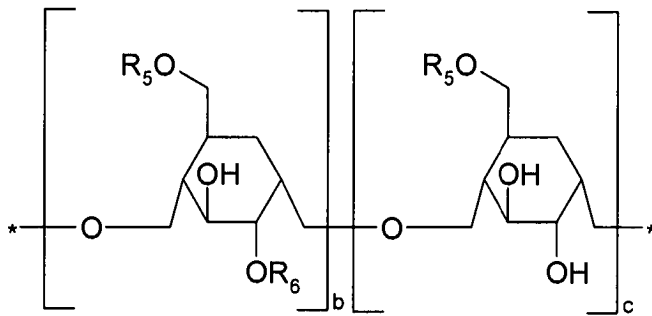
[0023] Erfindungsgemäß weist das Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial die Eigenschaft auf, dass es in einem pH-Bereich < 8 sprunghafte Löslichkeitserhöhung zeigt. Dies lässt sich durch thermoturbidimetrische Messungen wässriger Lösungen des erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials zeigen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den **Fig. 2 bis Fig. 5** abgebildet.

[0024] Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, wenn die mittleren molekularen Massen (M_w) des Stärkederivats des Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterials zwischen $0,5 \cdot 10^4$ und $3 \cdot 10^7$ g/mol, bevorzugt zwischen $5 \cdot 10^5$ und $1,1 \cdot 10^7$ g/mol, ganz besonders bevorzugt zwischen 10^6 und $1,1 \cdot 10^7$ g/mol liegen.

[0025] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Stärken, die gemäß Formel 1 substituiert wurden, besondere Eigenschaften gegenüber den in DE 198 34 180 A1 genannten Verbindungen als Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterialien zeigen: Insbesondere Diisopropylethylamingruppen – ohne vorliegende Erfindung hierauf einzuschränken – zeichnen sich als besonders vorteilhafte Vertreter aus. Dies zeigt sich u. a. dadurch, dass diese eine stark verbesserte Wirkung zeigen, die den Stand der Technik bei weitem übertrifft (siehe Tabelle 3, Vergleichsexperimente zu Calgonit[®]-Kugel). Ebenso zeichnen sich die erfindungsgemäßen Umhüllungs-/Beschichtungsmaterialien auf Stärkederivatbasis dadurch aus, dass ein umhülltes Tensid/Aktivstoffgemisch effizienter, als zum Zeitpunkt des Standes der Technik bekannt, freigesetzt wird. Hinzu zeichnet sich das erfindungsgemäße Umhüllungs-/Beschichtungsmaterial dadurch aus, dass es – wie aus Tab. 3 ersichtlich ist – mit deutlich niedrigeren Tensidmengen (zur Erreichung der gleichen Leistung) auskommt gegenüber dem Stand der Technik. Die beschriebenen Vorteile der gesteuerten Wirkstofffreisetzung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials lassen sich durch tensiometrische Messungen im Vergleich mit einer Calgonit[®]-Kugel zeigen. Die Ergebnisse sind in den **Fig. 6 bis Fig. 8** dargestellt.

[0026] Das erfindungsgemäße Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial, das ein Stärkederivat enthält, kann nach aus der Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden, das folgende Schritte umfasst:

a) Umsetzen eines Stärkederivats gemäß der Formel II

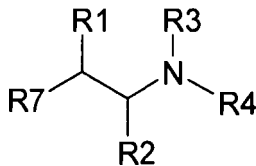


Formel II

b) mit einer Base

b) Zusatz eines Phasentransferkatalysators

c) Zugabe eines Alkylierungsmittels gemäß Formel III



Formel III

wobei R^7 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenen, Tosylat oder Phosphorsäureester,
 d) gegebenenfalls Veretherung freier Hydroxyfunktionalitäten der Stärke zur weiteren Hydrophobierung durch gegebenenfalls Wiederholen der Schritte a) und b) und anschließender Zugabe eines Reagenzes mit der Formel R^5 - R^7 ,
 e) Neutralisation der Lösung durch Zugabe einer Säure
 f) Extraktion des Produktes und Entfernung des Lösungsmittels,
 wobei die Reste R^1 bis R^6 und die Indices die gleiche Bedeutung haben, wie voranstehend beschrieben.

[0027] In einer Alternative des Verfahrens kann der Schritt d) auch vor Schritt c) ausgeführt werden. Dies bedeutet, dass zunächst eine Hydrophobierung der Stärke durchgeführt wird und erst anschließend eine Aminoalkylierung mit dem Alkylierungsmittel gemäß Formel III.

[0028] In einer weiteren Alternative können das Alkylierungsmittel gemäß Formel III und das Alkylierungsmittel aus Schritt d) auch gleichzeitig zur deprotonierten Stärke zugegeben werden, so dass eine gleichzeitige Hydrophobierung und O-Alkylierung durchgeführt werden kann.

[0029] In einer weiteren alternativen Ausführungsform wird die in Schritt a) verwendete Lauge ausgewählt aus Alkalimetallhydroxiden, insbesondere Natriumhydroxid und/oder weiteren üblichen Brönsted-Basen.

[0030] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn als Phasentransfer-Katalysator Tetrabutylammoniumhydrogensulfat ausgewählt wird und/oder weiteren gängigen Phasentransfer-Katalysatoren.

[0031] Ein wichtiges, erfindungsgemäßes Kriterium ist die Durchführbarkeit der Derivatisierung in wässriger homogener Phase.

[0032] Für das Verfahren besonders geeignete Alkylierungsmittel, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Chlorethyl)-dimethylammoniumchlorid (CEDMAC), N-(2-Chlorethyl)-diisopropylammoniumchlorid (CEDEAC), N-(2-Chlorethyl)-morpholiniumchlorid (CEMC), N-(2-Chlorethyl)-piperidiniumchlorid (CEPIC), N-(2-Chlorethyl)-pyrrolidiniumchlorid und/oder Mischungen hieraus.

[0033] Die Extraktion und Aufreinigung des Produktes erfolgt in dem Verfahren vorteilhafterweise über eine Dialyse.

[0034] Besonders gute Ausbeuten ergeben sich, wenn die Schritte b) und c) bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C, bevorzugt zwischen 50 und 70°C, durchgeführt werden.

[0035] Dabei finden die Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterialien Anwendung in Waschmitteln. Günstig ist, wenn das Stärkederivat die Umhüllung und/oder Kapselung des aktiven Waschmittels, einer waschaktiven Substanz und/oder des Tensids bildet.

[0036] Die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterialien werden als Umhüllungsmaterialien, beispielsweise – ohne die Erfindung darauf zu beschränken – für Tenside und/oder Waschmittel und/oder Aktivstoffformulierungen, wie sie beispielsweise – ohne darauf beschränkt zu sein – in Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen verwendet werden, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die Diisopropylethylaminstärken eingesetzt.

[0037] Unter Tensiden werden grenzflächenaktive Verbindungen verstanden, beispielsweise Polyethylenglykole und deren Derivate, sowie Mischungen hieraus, ohne die vorliegende Erfindung darauf zu beschränken.

[0038] Generell lässt sich die vorliegende Erfindung als Schutzbarriere für einen darunter befindlichen Stoff/Stoffgemisch anwenden. Erst durch eine definierte pH-Änderung wird der zu schützende Stoff/Stoffgemisch durch Aufhebung der Integrität der Schutzschicht/Hüllschicht freigegeben. Voraussetzung hierbei ist jedoch, dass der Schmelzpunkt des zu schützenden Stoffes/Stoffgemisches größer als 55°C ist.

[0039] Die Erfindung lässt sich dadurch auch für Schutzanstriche von Gebäuden, Bauwerken, Holz, Metallen, Kunststoffen etc. anwenden. Wird die Schutzschicht verschmutzt, beispielsweise – ohne die vorliegende Erfindung darauf zu beschränken- durch „Graffiti“, lässt sich diese zusammen mit der an der Schutzschicht haftenden Farbe etc. vom Untergrund entfernen, beispielsweise durch Behandeln mit einer wässrigen Lösung mit definiert eingestelltem pH-Wert/pH-Wert-Bereich.

[0040] Eine bevorzugte Ausführungsform hierbei ist, wenn die Schutzbeschichtung eine Anti-Graffiti-Beschichtung ist.

[0041] Im Folgenden werden allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der erfindungsgemäßen Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterialien beispielhaft angegeben, ohne jedoch die Erfindung auf die gegebenen Beispiele einschränken zu wollen.

Beispiel 1: Arbeitsvorschrift zur Synthese eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials

[0042] Stärke (EMES MS70, Emsland-Stärke GmbH 44,8 g, 0,246 Mol) wird in 250 ml Wasser gelöst und zusammen mit NaOH (2,2 Mol-Äquivalente bezogen auf Aminhydrochlorid) in einen thermostatisierbaren Reaktor unter Rühren (300 min⁻¹) gegeben, auf 60°C erwärmt und 30 min gerührt. Dann werden zunächst 0,2 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAHS) und schließlich 29,6 g (0,148 Mol) Diisopropylaminoethylchlorid-Hydrochlorid hinzugefügt. Nach 18 Stunden wird die Lösung mit 1N HCl neutralisiert, 1 Woche gegen destilliertes Wasser dialysiert (14 kD) und gefriergetrocknet. Dabei wird ein Substitutionsgrad (DS) von 0,4 erzielt. Ein beispielhaftes Syntheschema ist in **Fig. 1** dargestellt.

[0043] Durch Wahl der Menge an Alkylierungsmittel sind Produkte mit variablen DS-Werten darstellbar. Es zeigte sich, dass in dieser homogen verlaufenden Umsetzung mit Reaktionsausbeuten zwischen 67 und 95 die Zielprodukte entstehen. Der Substitutionsgrad (DS) wurde jeweils mittels ¹H-NMR-Spektroskopie über das Integralverhältnis der Ringprotonen und der Protonen der Alkylgruppen ermittelt. Bis zu einem DS von etwa 0,5 (pro Glucoseeinheit) ist die Reaktionsausbeute konstant hoch, danach sinkt sie deutlich ab. Das bedeutet, dass der auf diesem Weg erzielbare maximale DS bei etwa 0,5–0,6 liegt.

[0044] Weiterhin sollen Produkte mit deutlich höherer Molmasse vor allem wegen deren besseren Filmbildungseigenschaften bereitgestellt werden.

[0045] Ausgewählte Umsetzungen wurden mit der enzymatisch abgebauten Maisstärke EMES MS 70 der Emsland-Stärke GmbH (M_w ~ 6 Mio) durchgeführt. Die Reaktionsausbeuten bei gleichem Substituenten betragen ca. 73% d. Th.

[0046] Die vorgenannte Derivatisierung lässt sich auch auf Carboxymethylstärke (CMS) übertragen. Zur Überprüfung wurden vier unterschiedliche Carboxymethylstärken (CMS) mit den Substitutionsgraden 0,08; 0,28, 0,37 und 0,9 unter den vorgenannten Veretherungsbedingungen derivatisiert.

Beispiel 2: Arbeitsvorschrift zur erfindungsgemäßen Alkylierung von Carboxymethylstärke

[0047] Beispielsweise wird Carboxymethylstärke (Carbohydrate Pirna GmbH & Co KG, DS = 0,28) (11,49 g, 0,062 Mol) in 250 ml Wasser gelöst und zusammen mit NaOH (2,2 Mol-Äquivalente, bezogen auf Aminhydrochlorid) in einem thermostatisierbaren Reaktor unter Rühren (300 min^{-1}) gegeben, auf 60°C erwärmt und 30 min gerührt. Dann werden zunächst 0,1 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und schließlich 7,4 g (0,037 Mol) Diisopropylaminoethylchloridhydrochlorid hinzugefügt. Nach 18 Stunden wird die Lösung mit 1N HCl neutralisiert, 1 Woche gegen destilliertes Wasser dialysiert (14 kD) und gefriergetrocknet. Es wurde ein DS-Wert von DS = 0,37 erzielt.

[0048] Damit stehen weitere neuartige pH-sensitive Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterialien mit variablen Substituenten und Molekulargewichten sowie z. T. anionischer Zusatzfunktion für die verschiedenen Umhüllungsstrategien bereit.

Beispiel 3: Vergleichende Versuche:

[0049] Ein Standardtensidgemisch (60:40-Mischung (Gew.-%) aus Polyglycol 35000PS (Clariant) und Dehypon® 3697 graM (Cognis)) mit einem Schmelzbereich $> 55^\circ\text{C}$ wurde in eine Strangpresse gegeben. Durch Abschneiden des jeweils 8 mm breiten und hohen Strangs nach jeweils 8 mm wurden Würfel erhalten. Diese wurden mit PVA-Pulver versetzt und in einem handelsüblichen Mischer rundiert.

[0050] Diese Tensidwürfel wurden im Glatt-Wirbelschichtcoater mit verschiedenen Materialien beschichtet. Alle basieren auf der pH-abhängig löslichen Diisopropylethylaminostärke.

[0051] Für den Betrieb des Wirbelschicht-Coaters wurden folgende wässrige Beschichtungslösungen eingesetzt:

- als Haftvermittler: Hydroxypropylstärke (Emsland-Stärke GmbH, DS = 0,13; 5%);
- als Einkomponentenbeschichtung: Diisopropylethylaminostärke (Beispiel 1, DS = 0,4; 5%);
- als Zweikomponentenbeschichtung kationische Kartoffelstärke (Emsland-Stärke GmbH, DS 0,09; 5%) und Diisopropylaminoethyl-carboxymethylstärke (Beispiel 2, DS = 0,37; 0,5%).

[0052] Die Masse der rundierten Würfel beträgt $\sim 0,4 \text{ g}$, die der Vergleichs-Calgonit-Kugel $\sim 0,8 \text{ g}$.

[0053] Folgende Materialien wurden untersucht:

1. HP-A0-3: Würfel + 30 mg Diisopropylamino-Carboxymethylstärke
2. HP-A0-D3: Würfel + 3 Doppelschichten aus je 8 mg Kation. Kartoffelstärke und 8 mg Diisopropylamino-Carboxymethylstärke
3. HP-A1-D3: Würfel + 40 mg Hydroxypropylstärke + 3 Doppelschichten aus je 8 mg Kation. Kartoffelstärke und 8 mg Diisopropylamino-Carboxymethylstärke
4. HP-A3: Würfel + 70 mg Diisopropylaminostärke

Bestimmung der Klarspüleleistung einer 4in1 Rezeptur in der Geschirrspülmaschine

[0054] Die Bestimmung der Klarspüleleistung erfolgt nach einem internen Vergleichsverfahren der fit GmbH, welches im Folgenden näher erläutert wird.

Bestückung der Maschine:

- 16 schwarze Arcorocsteller
- 20 Bechergläser hohe Form
- 20 Edelstahlbesteck
- auf die Bestückung von Plastik wurde verzichtet, da die Klarspülwirkung von Kombinationsprodukten (2in1, 3in1, 4in1 etc.) hier im Allgemeinen schlecht ist.
- Die Klarspültests wurden bei 21°d Wasserhärte durchgeführt

- Das Hartwasser wird entsprechend DIN EN 60734 Teil B aus NaHCO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt und in Tankpaletten zu je 1000 l bereitgestellt.
- Das Hartwasser ist nach einem Tag bei geöffnetem Tank bzw. nach einer Woche bei geschlossenem Tank zu erneuern.

Ballastschmutz

[0055] Der Ballastschmutz bestehend aus Margarine, Trinkmilch, Ketchup, Senf, Bratensauce, Kartoffelstärke, Eigelb, Benzoesäure und Wasser wird im Reinigungsgang zugegeben.

Spülprogramm

[0056] 50°C-Normal-Programm, Spüldauer ca. 60 min (Maschinentyp: Miele G 975 SC)

Benotung

[0057] Die Beurteilung erfolgt nach einer 6-stufigen Skala gemäß Tabelle 1.

[0058] Die Bedeutung der Noten ist in Tabelle 2 erläutert.

Ergebnisse und Diskussion

[0059] Als bestes Beschichtungsmaterial im in der Geschirrspülmaschine stellte sich HP-A0-D3 heraus. HP-A0-3 und HP-A1-D3 zeigten ebenfalls eine sehr gute Leistung. Bei diesen Beschichtungsmaterialien wurde eine bessere Klarspüleistung bei weniger als 50% Kugelmasse gegenüber der Calgonitkugel erreicht. Damit wurde der Stand der Technik bei weitem übertroffen.

Tabelle 3: Ergebnisse der Klarspüleistung verschiedener Klarspültensidwürfel mit einer klarspültensidfreien Grundmischung (Doppelbestimmungen, Mittelwerte)

Klarspültest für Produkt	Gläser	Arcoroc	Besteck	Gesamtnote
HP-A0-3	2,63	2,63	2,63	2,63
HP-A0-D3	2,75	2,61	2,70	2,69
HP-A1-D3	2,71	2,52	2,68	2,63
HP-A3	2,95	2,53	2,45	2,64
Calgonit®-Kugel	2,70	2,55	2,38	2,54
Calgonit®-Kugel Wdh.	2,64	2,58	2,45	2,56
ohne Tensid	2,64	2,23	2,16	2,34
ohne Tensid Wdh.	2,59	2,31	2,09	2,33
Tensidwürfel im Klarspülgang dosiert	2,70	2,70	2,58	2,66

[0060] Ein beispielhaftes Syntheschema zur Darstellung eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials – ohne die Erfindung auf das ausgewählte Beispiel einzuschränken – ist in **Fig. 1** dargestellt.

[0061] Die Ergebnisse der vergleichenden Versuche mit den Testsubstanzen – ohne die Erfindung hierauf zu beschränken – sind in den **Fig. 2** bis **Fig. 8** dargestellt.

[0062] Fig. 2 bis Fig. 5 zeigen die Ergebnisse thermoturbidimetrischer Messungen des erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials HP-A0-3.

[0063] Fig. 6 bis Fig. 8 zeigen die Vorteile der gesteuerten Wirkstofffreisetzung bei Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials anhand von tensiometrischen Messungen im direkten Vergleich mit Calgonit®-Kuglen.

Turbidimetrie

[0064] Um die hergestellten Stärkederivate auf ihr pH-abhängiges Löslichkeitsverhalten zu untersuchen, wurden diese zu 0,5 in Wasser gelöst. Es wurden unter verschiedenen Bedingungen (T = 25°C bzw. 55°C, Lösung in Wasser bzw. Geschirrspülreiniger nach fit GmbH Standard) über einen Titrationsstand kontinuierlich 0,01 M NaOH-Lösung zugeführt, der pH-Wert aufgezeichnet und die jeweilige Trübung über eine Phototrode detektiert. Nach Überschreiten des Trübungspunktes wurde bis zum Klarwerden der Lösung 0,01 M HCl zugefügt und ebenfalls die Trübung gemessen (**Fig. 2–Fig. 5**).

[0065] Es ist zu erkennen, dass das erfindungsgemäße Material von den Umgebungsbedingungen abhängige scharfe Trübungspunkte in einem pH-Bereich zwischen 8 und 10,5 zeigt. Wird dann wieder Säure zu der trüben Lösung gegeben, erfolgt bei etwa gleichen pH-Werten die Wiederauflösung des Materials.

Tensiometrie

[0066] Um die Effizienz der Kapselbeschichtung einschätzen und gegebenenfalls mit anderen Produkten vergleichen zu können, müssen die in Geschirrspülern herrschenden Bedingungen reproduzierbar eingestellt werden. Als geeignete Messmethode zur Detektion der jeweils freigesetzten Tensidmenge hat sich die Tensiometrie nach der Blasendruckmethode (Gerät: SITA online f10) erwiesen. Dabei werden Luftblasen durch eine Kapillare mit dem Radius r in die Flüssigkeitsprobe eingeleitet. Der Druck Δp , der zum Blasenaufbau nötig ist, ist nach der Young-Laplace-Gleichung proportional der Oberflächenspannung σ .

$$\sigma = \Delta p \cdot r / 2$$

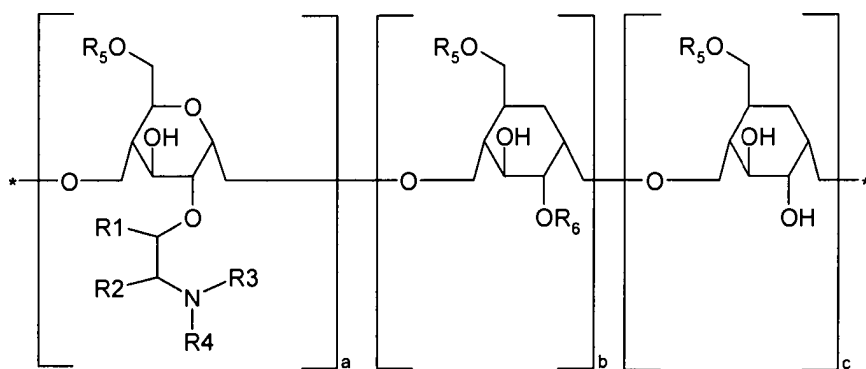
Durchführung:

[0067] Ein 2 l-Becher wird mit einer 0,4%igen Reinigerlösung (volllöslich, ohne Tensid) befüllt, wobei das SITA-Gerät in die Lösung taucht. Anschließend wird der Tensidkörper in einem Sieb in die Lösung getaucht. Diese wird unter leichtem Rühren auf 60°C erwärmt und 10 min bei dieser Temperatur gehalten. Dann werden das Sieb mit Kapsel sowie das SITA-Gerät in ein zweites mit kaltem Wasser gefülltes 2 l-Becherglas überführt. Nach 5 min wird dieses Becherglas auf 65°C erwärmt. Dabei werden zeitabhängig die Temperatur und die Oberflächenspannung gemessen (**Fig. 6–Fig. 8**).

[0068] Die Figuren zeigen die Tensidfreisetzung abhängig von der Zeit und der jeweiligen Phase im Geschirrspülgang (Reinigerphase, Klarspülphase). Das Ziel der selektiven Tensidfreisetzung erst in der Klarspülphase wird ausschließlich von den erfindungsgemäßen Beschichtungen erreicht (**Fig. 7, Fig. 8**), wohingegen das kommerzielle Material bereits in der Reinigungsphase Tensid „verliert“, erkennbar am Absinken der Oberflächenspannung (**Fig. 6**).

Patentansprüche

1. Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial, **dadurch gekennzeichnet**, dass es ein Stärkederivat enthält, das zumindest teilweise mit einer Ethylaminofunktionalität an der Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C₂ O-alkyliert ist gemäß Formel I,



Formel I

wobei

R^1 bis R^4 ausgewählt sind aus linearem oder verzweigen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Hydroxy-, Alkoxy-, Amino-Substituenten und bis auf R^3 und R^4 auch Wasserstoff und gleich oder verschieden sein können und/oder R^1 mit R^2 und/oder R^3 mit R^4 gemeinsam einen Ring bilden der aliphatisch oder aromatisch sein und Heteroatome enthalten kann,

R^5 ausgewählt ist aus Wasserstoff, linear oder verzweigtem C1-C12-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl- und/oder Heteroaryl-Substituenten und/oder Carboxymethyl, das als freie Säure, als Alkalimetallsalz und/oder als Ester vorliegen kann,

R^6 ausgewählt ist aus C1-C12-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl-, Aryl- und/oder Heteroaryl-Substituenten

das Verhältnis von $a/(a + b + c)$ zwischen 0,35 und 0,8 liegt,

das Verhältnis von $b/(a + b + c)$ zwischen 0 und 0,9 liegt,

das Verhältnis von $c/(a + b + c)$ zwischen 0,91 und 0 liegt

wobei die Summe der Verhältnisse $a/(a + b + c)$, $b/(a + b + c)$ und $c/(a + b + c)$ so gewählt ist, dass sie 1 beträgt und die Monomereinheiten in beliebiger Reihenfolge untereinander verknüpft sein können.

2. Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis $b/(a + b + c)$ zwischen 0,1 und 0,3 liegt.

3. Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis $c/(a + b + c)$ zwischen 0,8 und 0,3 liegt.

4. Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Material einschichtig aufgetragen ist.

5. Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Material mehrschichtig aufgetragen ist.

6. Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial nach einem der vorhergehende Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichtdicke zwischen 0,01 und 2000 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 1000 μm liegt.

7. Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterial nach einem der vorhergehende Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das enthaltene Stärkederivat eine mittlere molekulare Masse (M_w) zwischen $0,5 \times 10^4$ und 3×10^7 g/mol, bevorzugt zwischen 5×10^5 und $1,1 \times 10^7$ g/mol, ganz besonders bevorzugt zwischen 10^6 und $1,1 \times 10^7$ g/mol besitzt.

8. Verwendung eines Beschichtungs- und/oder Umhüllungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Waschmitteln.

9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine waschaktive Substanz innerhalb der Umhüllung vorhanden ist.

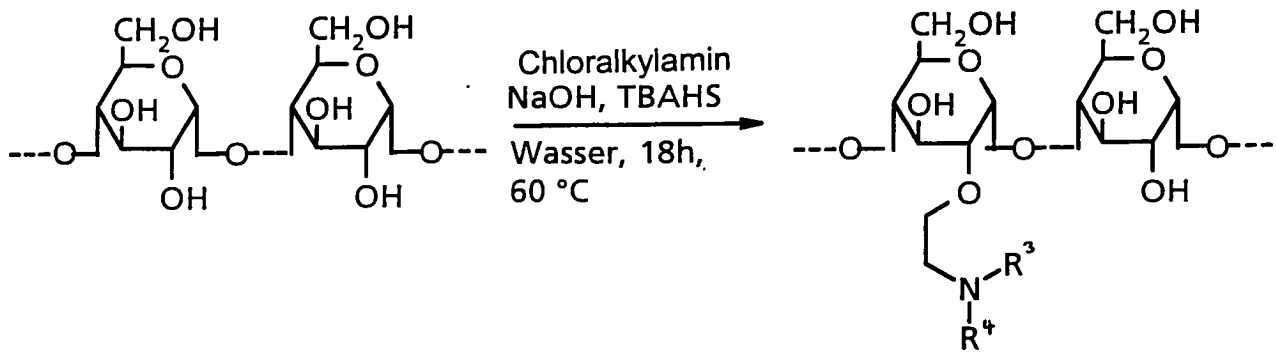
10. Verwendung des Stärkederivats nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Schutzbeschichtung.

11. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schutzbeschichtung eine Anti-Graffiti-Beschichtung ist.

Es folgen 8 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1

Bsp. 1: $R^3 = R^4 = iPr$ Bsp. 2: $R^3/R^4 =$ 

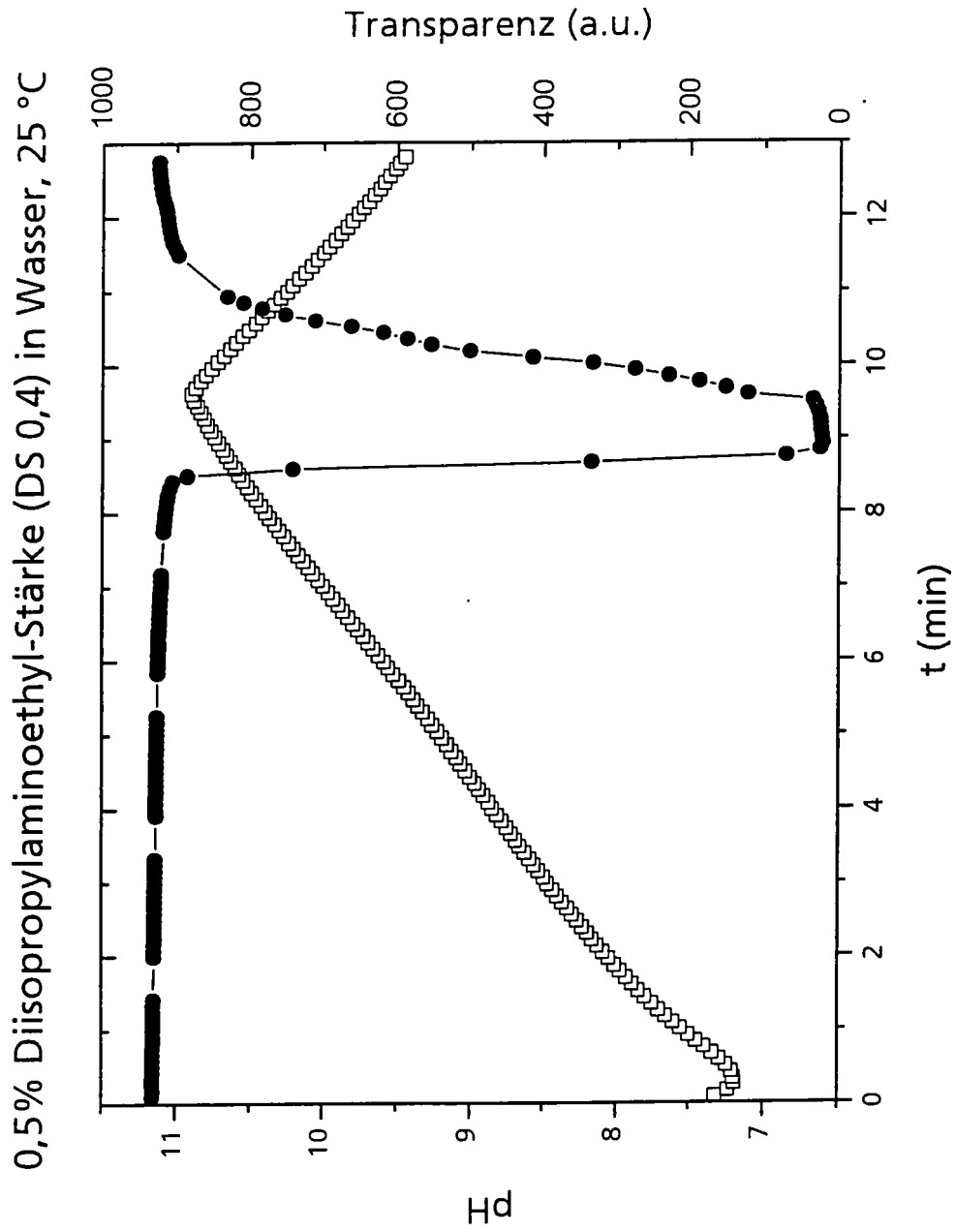


Fig. 2

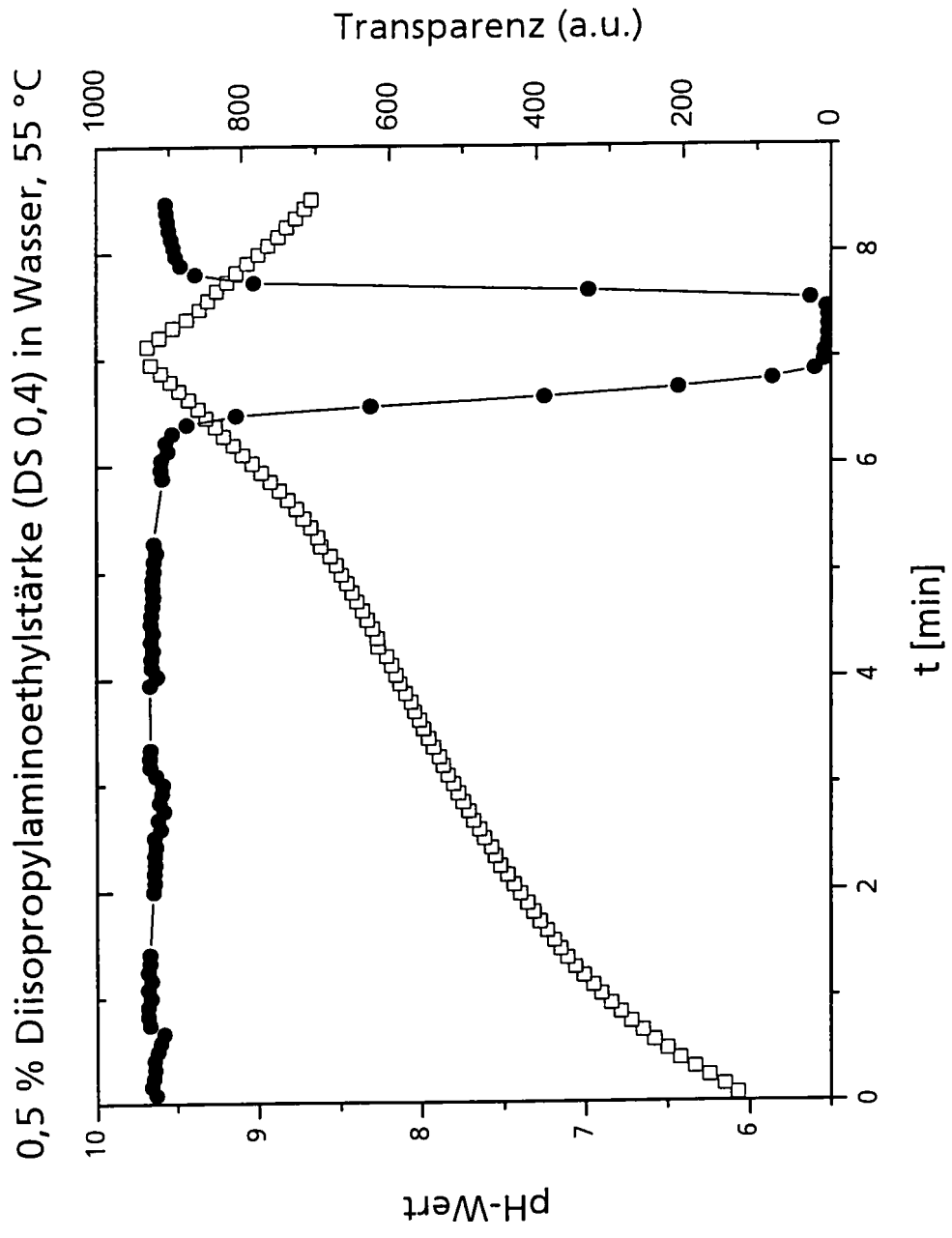


Fig. 3

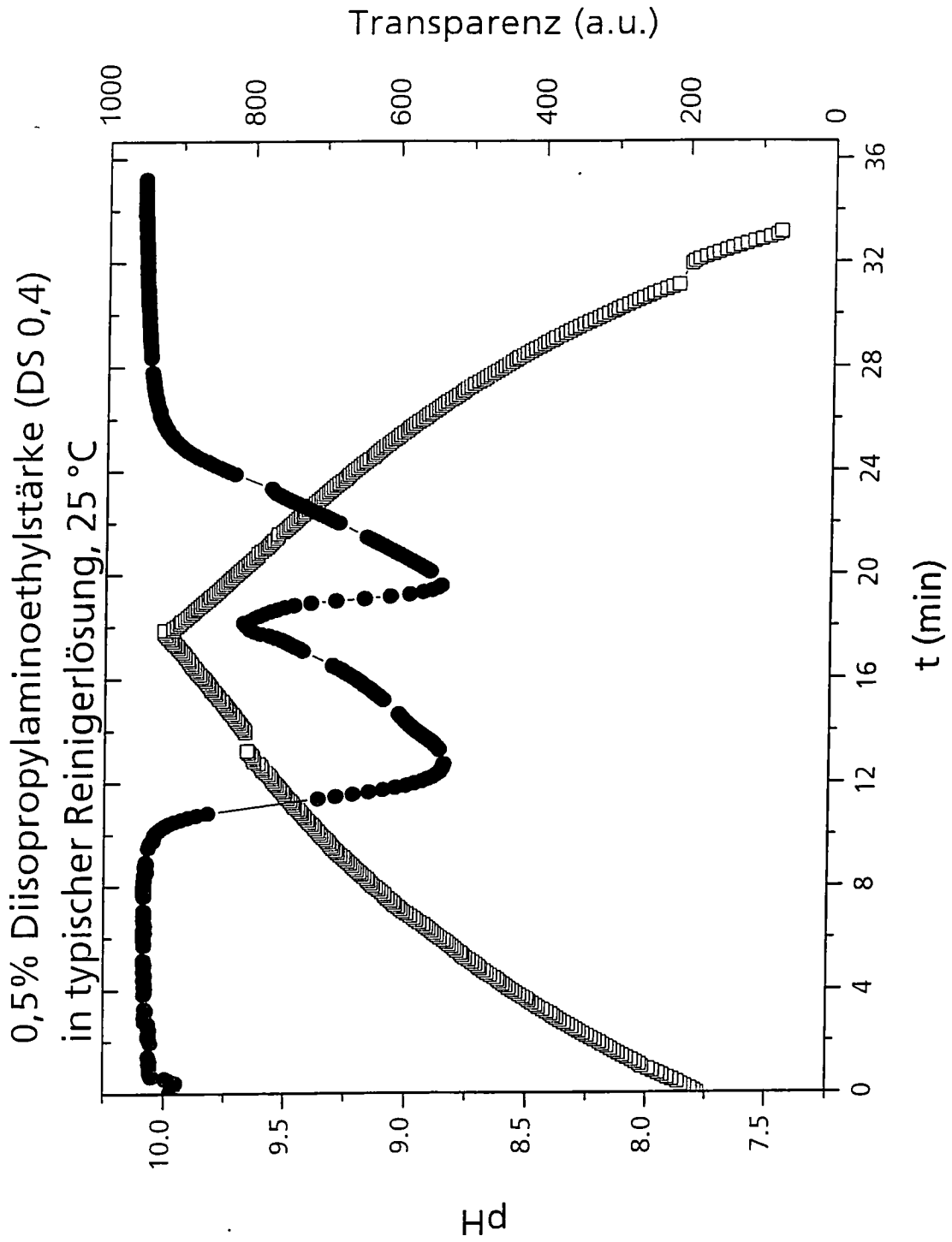


Fig. 4

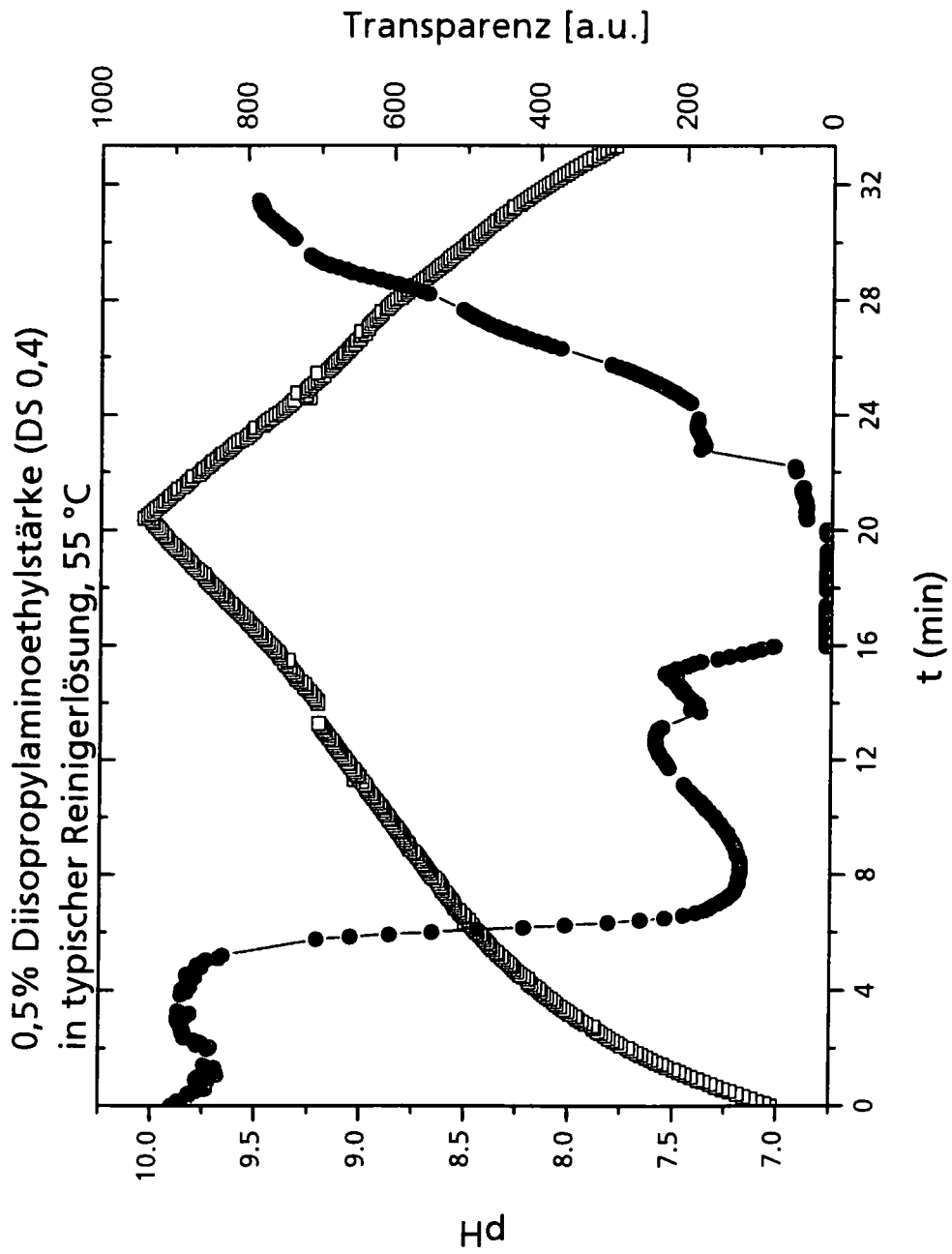


Fig. 5

Tensidfreisetzung in Reinigerlösung (pH 10) und Wasser,
kommerzielle Probe, Oberflächenspannung= $f(t)$

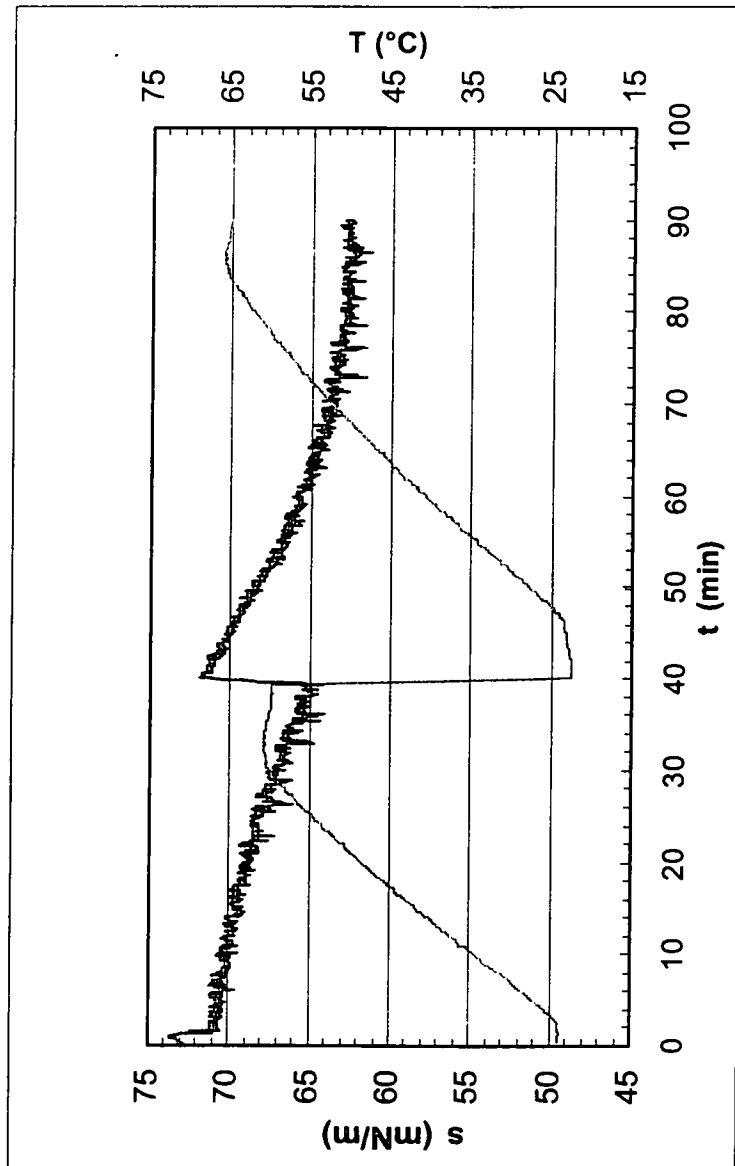


Fig. 6

Tensidfreisetzung in Reinigerlösung (pH 10) und Wasser,
 Einkomponentenbeschichtung, Oberflächenspannung=f(t)

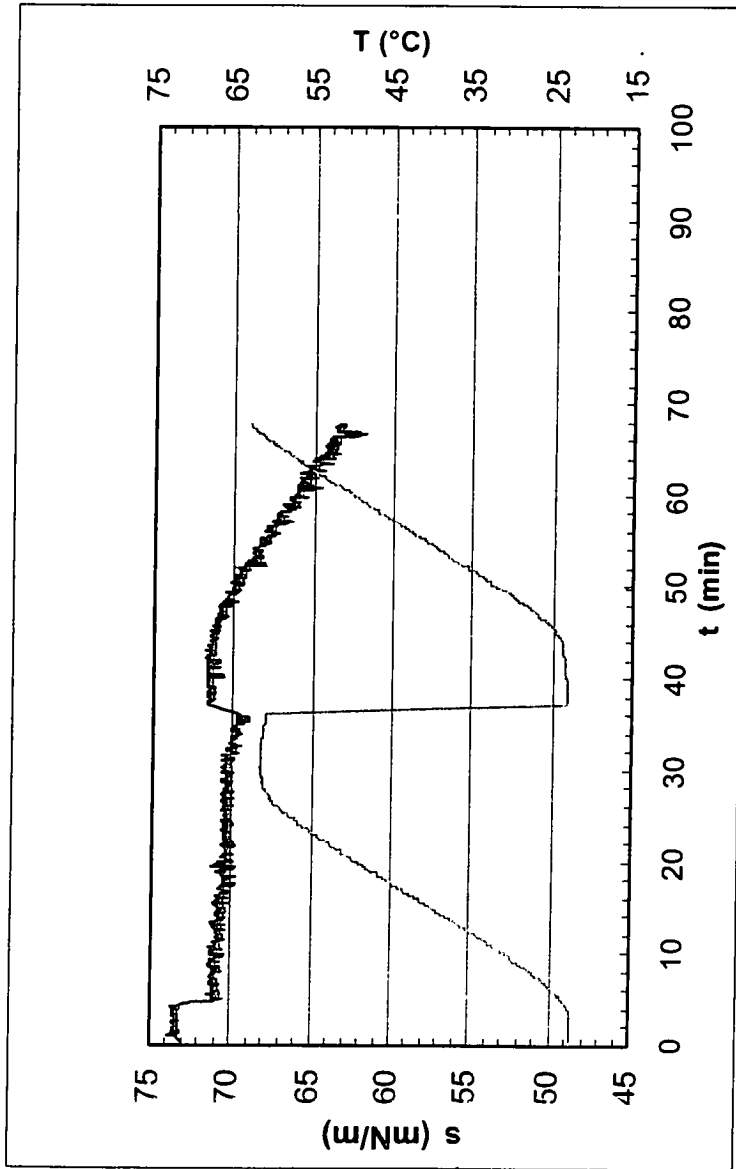


Fig. 7

Tensidfreisetzung in Reinigerlösung (pH 10) und Wasser,
Zweikomponentenbeschichtung, Oberflächenspannung= $f(t)$

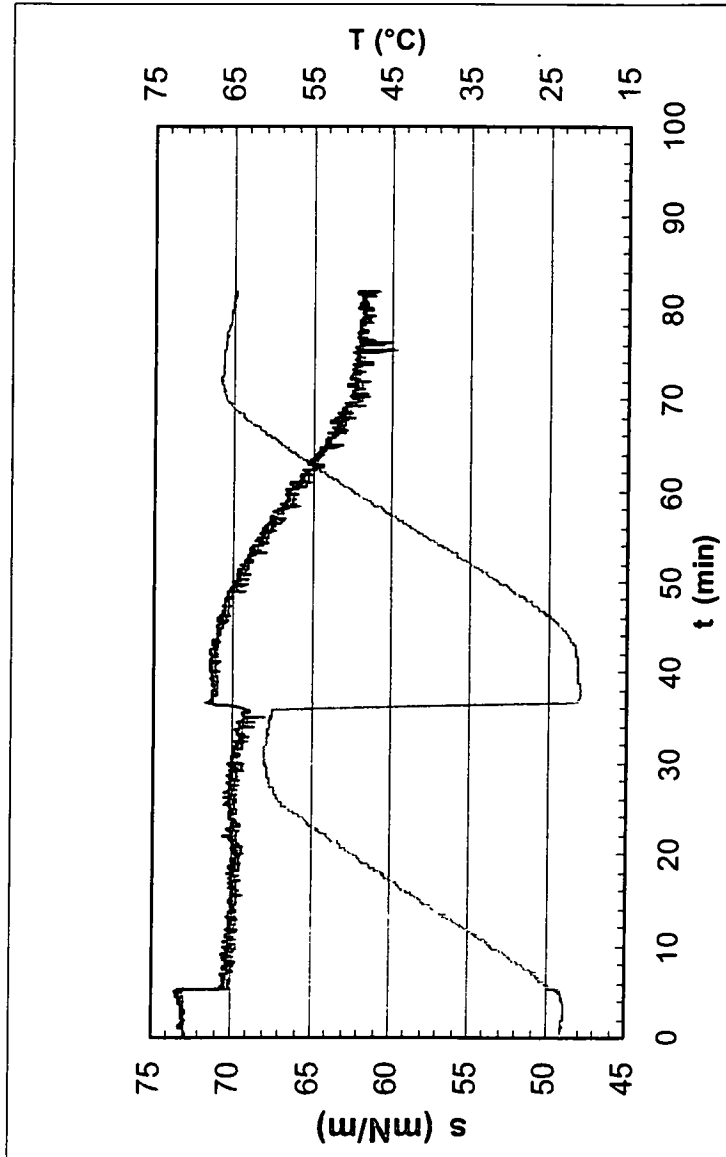


Fig. 8