



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 464**

51 Int. Cl.:

B01J 13/16 (2006.01)

B01J 13/20 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

D06M 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02020210 .7**

86 Fecha de presentación : **10.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1398073**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2004**

54 Título: **Microcápsulas de poliamida (II).**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Viladot Petit, Josep-Lluis y**
Tacies, Anna

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microcápsulas de poliamida (II).

5 **Campo de la invención**

La invención se encuentra en el campo de los productos encapsulados y se refiere a nuevas microcápsulas con recubrimiento de poliamida, a un procedimiento para su obtención así como a su empleo en una serie de campos de aplicación.

10 **Estado de la técnica**

Se entenderán por el técnico en la materia, bajo la expresión de “microcápsulas”, aquellos agregados esféricos con un diámetro comprendido en el intervalo desde aproximadamente 0,0001 hasta aproximadamente 5, que contengan, al menos, un núcleo sólido o líquido, que esté rodeado por, al menos, un recubrimiento continuo. Dicho exactamente, se trata de fases líquidas o sólidas, finamente dispersadas, recubiertas con polímeros formadores de película, durante cuya obtención se precipitan los polímeros sobre el material a ser recubierto, tras emulsión y coacervación o polimerización en la superficie límite. Según otro procedimiento se absorberán ceras fundidas en una matriz (“microesponjas”), que pueden recubrirse adicionalmente con polímeros formadores de película a modo de micropartículas. Las pequeñas cápsulas, microscópicas, también denominadas nanocápsulas, pueden secarse como el polvo. Además de las microcápsulas de un solo núcleo se conocen, también, agregados polinucleares, denominados también microesferas, que contienen dos o varios núcleos distribuidos en el material de revestimiento continuo. Las microcápsulas con un núcleo o con varios núcleos pueden estar rodeadas, además, por un segundo, por un tercer, etc. recubrimiento adicional. El recubrimiento puede estar constituido por materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Los materiales de recubrimiento naturales son, por ejemplo, la goma arábiga, el agar-agar, la agarosa, la maltodextrina, el ácido algínico o bien sus sales, por ejemplo el alginato de sodio o de calcio, las grasas y los ácidos grasos, el alcohol cetílico, el colágeno, el quitosano, la lecitina, la gelatina, la albúmina, la goma laca, los polisacáridos tales como el almidón o el dextrano, los polipéptidos, los hidrolizados de proteína, la sucrosa y las ceras. Los materiales de recubrimiento semisintéticos son, entre otros, las celulosas químicamente modificadas, especialmente los ésteres y los éteres de celulosa, por ejemplo el acetato de celulosa, la etilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxipropilmetilcelulosa y la carboximetilcelulosa, así como los derivados del almidón, especialmente los éteres y los ésteres de almidón. Los materiales de recubrimiento sintéticos son, por ejemplo, los polímeros tales como los poliácridatos, las poliamidas, el alcohol polivinílico o la polivinilpirrolidona.

Ejemplos de microcápsulas, del estado de la técnica, son los productos comerciales siguientes (se ha dado entre paréntesis el correspondiente material de revestimiento): *Hallcrest Microcapsules* (gelatinas, goma arábiga), *Coletica Thalaspheeres* (colágeno marítimo), *Lipotec Millicapseln* (ácido algínico, agar-agar), *Induchem Unispheres* (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa); *Unicerin C30* (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), *Kobo Glycospheres* (almidón modificado, ésteres de ácidos grasos, fosfolípidos), *Softspheres* (agar-agar modificado) y *Kuhs Probiol Nanospheres* (fosfolípidos) así como *Primaspheeres* y *Primaspenges* (quitosano, alginatos) y *Primasys* (fosfolípidos).

Las microcápsulas de quitosano y los procedimientos para su obtención constituyen el objeto de solicitudes de patente anteriores de la solicitante [WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929]. Las microcápsulas con diámetros medios en el intervalo desde 0,0001 hasta 5, preferentemente desde 0,001 hasta 0,5 y, especialmente, desde 0,005 hasta 0,1 mm, que están constituidas por una membrana de recubrimiento y por una matriz, que contiene los productos activos, pueden obtenerse, por ejemplo, si

(a1) se prepara una matriz a partir de los formadores de gel, de los quitosanos y de los productos activos,

(a2) en caso dado, se dispersa la matriz en una fase oleaginosa,

(a3) se trata la matriz, dispersada, con soluciones acuosas de polímeros aniónicos y, en caso dado, se elimina aquí la fase oleaginosa;

o

(b1) se prepara una matriz a partir de los formadores de gel, de los polímeros aniónicos y de los productos activos,

(b2) en caso dado, se dispersa la matriz en una fase oleaginosa,

(b3) se trata la matriz, dispersada, con soluciones acuosas de quitosanos y, en caso dado, se elimina aquí la fase oleaginosa;

o

(c1) se elaboran preparaciones acuosas del producto activo con cuerpos oleaginosos en presencia de emulsio-
nantes para dar emulsiones aceite-en-agua (O/W),

(c2) se tratan las emulsiones, obtenidas de este modo, con soluciones acuosas de los polímeros aniónicos,

(c3) la matriz, obtenida de este modo, se pone en contacto con soluciones acuosas de los quitosanos y

(c4) los productos encapsulados, obtenidos de este modo, se separan de la fase acuosa.

Sin embargo, constituye un inconveniente el que las microcápsulas del estado de la técnica sólo son condicional-
mente estables frente a los medios agresivos. Las cápsulas del tipo anteriormente citado se disuelven fácilmente por
ejemplo en soluciones de hipoclorito o en peróxido de hidrógeno de tal manera, que no pueden ponerse en contacto
con estos productos. Por otro lado es deseable, precisamente para las regiones geográficas americanas y de Europa
del sur, en las que está muy extendido el empleo de tales agentes para la limpieza de superficies duras, poder poner
a disposición microcápsulas, que se presenten suficientemente estables en estos medios y que liberen los productos
activos, contenidos en las mismas, solamente después del aporte de energía mecánica.

La tarea de la presente invención consistía, por lo tanto, en poner a disposición nuevas microcápsulas con diáme-
tros medios en el intervalo visible desde 0,1 hasta 5 mm, que fuesen estables frente a las soluciones que contienen
hipoclorito o bien que contienen peróxido de hidrógeno, es decir que no se disuelvan al menos en un período de tiempo
de 4 semanas o que no liberen de otro modo el producto activo contenido en las mismas.

Descripción de la invención

El objeto de la invención está constituido por nuevas microcápsulas de poliamida con un diámetro medio en el
intervalo desde 0,1 hasta 5 mm, que pueden obtenerse si

(a) se prepara una fase acuosa, en la que están disueltas (a1) diaminas y/o triaminas, (a2) tensioactivos anió-
nicos, (a3) heteropolisacáridos o polímeros así como, en caso dado, (a4) productos activos,

(b) se prepara una fase oleaginosa, en la que estén disueltos (b1) cloruros de ácidos dicarboxílicos,

(c) se ponen en contacto las dos fases con formación de una emulsión agua-en-aceite, de tal manera que
tenga lugar en las superficies límites una reacción de policondensación con formación de microcápsulas de
poliamida, así como, en caso dado,

(d) se separan por filtración y se lavan las microcápsulas de poliamida,

(e) se tratan las microcápsulas de poliamida, así purificadas, con una solución de sal de calcio y, de este modo,
se endurecen y, finalmente,

(f) las microcápsulas de poliamida endurecidas se separan nuevamente por filtración, se lavan y se secan.

Sorprendentemente se ha encontrado que, precisamente las cápsulas de poliamida se caracterizan por una estabi-
lidad especial en soluciones de hipoclorito y en agentes peroxídicos, para lo cual es necesario, sin embargo, llevar a
cabo un endurecimiento tras la policondensación en la superficie límite, es decir la formación de ramificaciones en el
recubrimiento de la cápsula por medio de iones calcio. Las estructuras esféricas, obtenidas de este modo, tienen un
diámetro medio de al menos 0,1 mm y son estables en los limpiadores domésticos, que contienen hipoclorito, usuales,
durante un período de tiempo de, al menos, 4 semanas.

Procedimiento

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de microcápsulas de poliamida con un
diámetro medio en el intervalo desde 0,1 hasta 5 mm, en el cual

(a) se prepara una fase acuosa, en la que están disueltas (a1) diaminas y/o triaminas, (a2) tensioactivos anió-
nicos, (a3) heteropolisacáridos o polímeros así como, en caso dado, (a4) productos activos,

(b) se prepara una fase oleaginosa, en la que estén disueltos (b1) cloruros de ácidos dicarboxílicos,

(c) se ponen en contacto las dos fases con formación de una emulsión agua-en-aceite, de tal manera que
tenga lugar en las superficies límites una reacción de policondensación con formación de microcápsulas de
poliamida, así como, en caso dado,

(d) se separan por filtración y se lavan las microcápsulas de poliamida,

(e) se tratan las microcápsulas de poliamida, así purificadas, con una solución de sal de calcio y, de este modo,
se endurecen y, finalmente,

(f) las microcápsulas de poliamida endurecidas se separan nuevamente por filtración, se lavan y se secan.

Diaminas y triaminas

En una primera etapa del procedimiento según la invención se forma una preparación acuosa, que contiene como componente (a1) la diamina y/o la triamina necesaria para la policondensación. La elección de este componente es poco crítica, por lo que entran en consideración básicamente todas las diaminas o triaminas alifáticas o aromáticas, que dispongan de una solubilidad suficiente. Por lo tanto es especialmente preferente la hexametilendiamina conocida como Nylon-6,6. El empleo de triaminas ofrece la ventaja, como consecuencia de la reticulación que tiene lugar durante la policondensación, de que las microcápsulas se vuelven estables. La fase acuosa contiene el componente (a1) usualmente en cantidades desde un 0,1 hasta un 5, preferentemente desde un 0,5 hasta un 2% en peso.

Tensioactivos aniónicos

Ejemplos típicos de tensioactivos aniónicos (componente a2) son jabones, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, olefinasulfonatos, alquilétersulfonatos, étersulfonatos de glicerina, los α -metiléstersulfonatos, ácidos sulfograsos, sulfatos de alquilo, étersulfatos de alcoholes grasos, étersulfatos de glicerina, hidroxieétersulfatos mixtos, monoglicérido(éter)sulfatos, (éter)sulfatos de amidas de ácidos grasos, sulfosuccinatos de monoalquilo y de dialquilo, sulfosuccinatos de monoalquilo y de dialquilo, sulfotriglicéridos, jabones de amidas, ácidos etercarboxílicos y sus sales, isetonatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, tauridos de ácidos grasos, N-acilaminoácidos tales como por ejemplo los lactilatos de acilo, los tartratos de acilo, los glutamatos de acilo y los aspartatos de acilo, los alquiloligoglucósidosulfatos, los condensados de ácidos grasos de proteína (especialmente productos vegetales a base de trigo) y los alquil(éter)fosfatos. En tanto en cuanto los tensioactivos aniónicos contengan cadenas de poliglicoléter, éstas podrán presentar una distribución de los homólogos convencional, pero preferentemente, sin embargo una distribución de los homólogos restringida. Preferentemente se emplearán tipos de emulsionantes agua-en-aceite tales como, por ejemplo, los alquilbencenosulfonatos, los sulfatos de alquilo, los jabones, los alcanosulfonatos, los olefinasulfonatos, los metiléstersulfonatos así como sus mezclas.

➤ Alquilbencenosulfonatos

Los alquilbencenosulfonatos preferentes siguen la fórmula (I),



en la que R^1 significa un resto alquilo ramificado, sin embargo preferentemente lineal, con 10 hasta 18 átomos de carbono, Ph significa un resto fenilo y X significa un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio. Entre éstos son especialmente adecuados el dodecibencenosulfonato, el tetradecibencenosulfonato, el hexadecibenceno-sulfonato así como sus mezclas industriales en forma de sus sales de sodio.

➤ Sulfatos de alquilo y/o de alquenilo

Debe entenderse por sulfatos de alquilo y/o por sulfatos de alquenilo, que se denominan también frecuentemente como sulfatos de alcoholes grasos, los productos de sulfatación de alcoholes primarios y/o secundarios, que siguen preferentemente la fórmula (II)



en la que R^2 significa un resto alquilo y/o un resto alquenilo lineal o ramificador, alifático, con 6 hasta 22, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono y X significa un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio. Ejemplos típicos de los sulfatos de alquilo que pueden encontrar aplicación en el sentido de la invención son los productos de sulfatación del alcohol caprónico, del alcohol caprílico, del alcohol caprínico, del alcohol 2-etilhexílico, del alcohol laurílico, del alcohol miristílico, del alcohol cetílico, del alcohol palmoleílico, del alcohol estearílico, del alcohol isoestearílico, del alcohol oleílico, del alcohol elaidílico, del alcohol petroselinico, del alcohol araquílico, del alcohol gadoleílico, del alcohol behenílico y del alcohol erucílico así como de sus mezclas industriales, que se obtienen mediante hidrogenación a alta presión de fracciones industriales de ésteres de metilo o de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen. Los productos de sulfatación pueden emplearse, preferentemente, en forma de sus sales alcalinas y, especialmente, de sus sales de sodio. Son especialmente preferentes los sulfatos de alquilo a base de alcoholes grasos de sebo con 16/18 átomos de carbono o bien de alcoholes grasos vegetales con una longitud comparable de la cadena carbonada en forma de sus sales de sodio. En el caso de alcoholes primarios, ramificados, éstos están constituidos por oxoalcoholes, como aquellos que son accesibles por ejemplo mediante reacción de monóxido de carbono y de hidrógeno sobre olefinas situadas en alfa según el procedimiento Shop. Tales mezclas de alcoholes pueden ser adquiridas en el comercio bajo los nombres comerciales Dobanol® o Neodol®. Las mezclas de alcoholes adecuadas son Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Otra posibilidad está constituida por los oxoalcoholes, como los que se obtienen según el procedimiento oxo clásico de la firma Enichema o bien de la firma Condea mediante adición de monóxido de carbono y de hidrógeno sobre olefinas. Estas mezclas de alcoholes están

constituidas por una mezcla formada por alcoholes fuertemente ramificados. Tales mezclas de alcoholes pueden ser adquiridas en el comercio bajo el nombre comercial Lial®. Las mezclas de alcoholes adecuadas son Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

➤ Jabones

Se entenderán por jabones, además, las sales de los ácidos grasos de la fórmula (III),



en la que R^3CO significa un resto acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 6 hasta 22 y, preferentemente, con 12 hasta 18 átomos de carbono y, a su vez, X significa un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio o alcanolamonio. Ejemplos típicos son las sales de sodio, de potasio, de magnesio, de amonio y de trietanolamonio del ácido caprónico, del ácido caprílico, del ácido 2-etilhexanoico, del ácido caprílico, del ácido láurico, del ácido isotridecanoico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido palmoleico, del ácido esteárico, del ácido isoesteárico, del ácido oleico, del ácido elaidínico, del ácido petroselínico, del ácido linoleico, del ácido linolénico, del ácido elaeosteárico, del ácido araquínico, del ácido gadoleico, del ácido behénico y del ácido erúxico así como de sus mezclas industriales. Preferentemente se emplearán ácidos grasos de coco o de semillas de palma en forma de sus sales de sodio o de potasio.

La fase acuosa contiene el componente (a2) usualmente en cantidades desde un 0,1 hasta un 5, preferentemente desde un 0,5 hasta un 2% en peso.

Heteropolisacáridos y polímeros

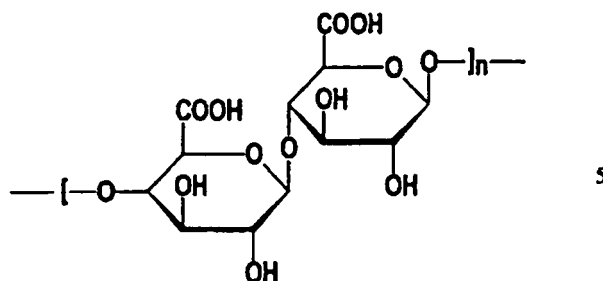
Los heteropolisacáridos o bien los polímeros, que forman el componente (a3), sirven para la formación de una matriz.

➤ Heteropolisacáridos

Como heteropolisacáridos entran en consideración preferentemente las agarosas, que pueden presentarse en forma del agar-agar, que se obtiene a partir de las algas rojas, incluso junto con hasta un 30% en peso de agaropectinas no formadoras de gel. Los componentes principales de las agarosas son polisacáridos lineales constituidos por D-galactosa y por 3,6-anhidro-L-galactosa, que están enlazadas alternativamente de manera β -1,3- y β -1,4-glicosídica. Los heteropolisacáridos tienen preferentemente un peso molecular en el intervalo desde 110.000 hasta 160.000 y son tanto incoloros como también insípidos. Como alternativas entran en consideración pectinas, xantanos (incluso la goma xantano) así como sus mezclas. Además son preferentes aquellos tipos que formen geles todavía en solución acuosa al 1% en peso, que no fundan por debajo de 80°C y que se solidifiquen de nuevo ya por encima de 40°C.

➤ Polímeros aniónicos

Como polímeros aniónicos son adecuados, preferentemente, las sales del ácido algínico. El ácido algínico está constituido por una mezcla de polisacáridos que contienen grupos carboxilo con el componente monómero idealizado siguiente:

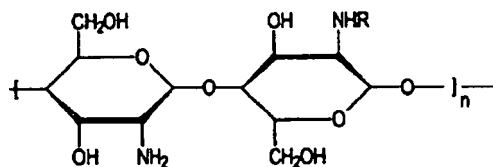


El peso molecular medio de los ácidos algínicos o bien de los alginatos se encuentra en el intervalo desde 150.000 hasta 250.000. En este caso deben entenderse por sales del ácido algínico tanto los productos de neutralización completa como también los productos de neutralización parcial, especialmente las sales alcalinas y, entre éstas, preferentemente el alginato de sodio ("algina") así como las sales de amonio y de metales alcalinotérreos, siendo especialmente preferentes los alginatos mixtos, como por ejemplo los alginatos de sodio/magnesio o los alginatos de sodio/calcio. En una forma alternativa de realización de la invención entran en consideración, para esta finalidad, sin embargo también derivados aniónicos del quitosano, tales como por ejemplo los productos de carboxilación y, ante todo, los productos de succinilación. Alternativamente entran en consideración también los poli(met)acrilatos con pesos moleculares medios en el intervalo comprendido entre 5.000 y 50.000 Daltons así como las diversas carboximetilcelulosas. En

lugar de los polímeros aniónicos pueden emplearse también tensioactivos aniónicos o sales inorgánicas de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, los pirofosfatos, para la formación de la membrana de recubrimiento.

➤ Quitosanos

Como polímeros entran en consideración, además, los quitosanos. Los quitosanos representan biopolímeros y se asocian al grupo de los hidrocoloides. Considerados desde el punto de vista químico se trata de quitinas parcialmente desacetiladas de pesos moleculares variables, que contienen el siguiente componente monómero - idealizado -:



En contra de lo que ocurre con la mayoría de los hidrocoloides, que están cargados negativamente en el intervalo del pH biológico, los quitosanos representan, bajo estas condiciones, biopolímeros catiónicos. Los quitosanos cargados positivamente pueden interaccionar con superficies cargadas con signo opuesto y por lo tanto se emplean en los agentes cosméticos para el cabello y para el cuidado corporal así como en las preparaciones farmacéuticas. Para la obtención de los quitosanos se parte de la quitina, preferentemente de restos de conchas de crustáceos, que están disponibles en grandes cantidades como materia prima barata. La quitina se desprotoniza en este caso según un procedimiento, que ha sido descrito por primera vez por los autores Hackmann *et al.*, usualmente en primer lugar mediante la adición de bases, se desmineralizan mediante la adición de ácidos minerales y, finalmente, se desacetilan mediante la adición de bases fuertes, pudiendo estar distribuido el peso molecular a través de un amplio espectro. Preferentemente se emplearán aquellos tipos, que presenten un peso molecular medio desde 10.000 hasta 500.000 o bien desde 800.000 hasta 1.200.000 Daltons y/o que tengan una viscosidad según Brookfield (al 1% en peso en ácido glicólico) por debajo de 5.000 mPas, un grado de desacetilación en el intervalo desde 80 hasta 88% y un contenido en cenizas menor que el 0,3% en peso. Por regla general se emplearán los quitosanos en forma de sus sales, preferentemente en forma de glicolatos debido a su mejor solubilidad en agua. En lugar de los quitosanos podrían emplearse también otros polímeros catiónicos arbitrarios.

La fase acuosa contiene el componente (a3) usualmente en cantidades desde un 0,1 hasta un 5, preferentemente desde un 0,5 hasta un 2% en peso.

Productos activos

En una forma preferente de realización de la presente invención, las microcápsulas contienen en su fase acuosa interna productos activos - preferentemente solubles en agua o bien dispersables en agua - (componente a4), cuya elección no es crítica en gran medida y depende exclusivamente de la tarea propuesta. Ejemplos típicos son enzimas, productos activos biógenos, antioxidantes, filtros para los UV, esencias perfumantes y aromas, colorantes o bien pigmentos colorantes así como emulsiones completas cosméticas o farmacéuticas. En lo que se refiere al empleo en presencia de hipocloritos o de peróxidos, es preferente el empleo de enzimas, de colorantes y de productos odorizantes que sean químicamente estables en cualquier caso en este medio ambiente. A pesar de ello las cápsulas pueden emplearse naturalmente también en un medio ambiente acuoso, es decir por ejemplo en la industria cosmética o en la industria textil. La fase acuosa contiene el componente (a4), usualmente, en cantidades desde un 0,1 hasta un 25, preferentemente en un 1 hasta un 10 y, especialmente, en un 2 hasta un 5% en peso. Ejemplos típicos de grupos adecuados de productos activos se explican a continuación:

➤ Enzimas

Como enzimas entran en consideración, especialmente, aquellas de las clases de las hidrolasas, tales como proteasas, esterasas, lipasas o bien enzimas de acción lipolítica, amilasas, celulasas, o bien otras glicosilhidrolasas y mezclas de los enzimas citados. Todas estas hidrolasas contribuyen en el lavado a la eliminación de manchas tales como manchas que contienen proteína, grasa o almidón, y del agrisado. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir, al mantenimiento de los colores y al aumento de la suavidad de los textiles mediante la eliminación del pilling y de las microfibrillas. También pueden emplearse óxidorreductasas para el blanqueo o bien para la inhibición del corrido de los colores. Son especialmente preferentes los productos activos enzimáticos obtenidos a partir de cepas bacterianas o de hongos, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Preferentemente, se emplearán proteasas del tipo subtilisina y, especialmente, proteasas que se obtienen a partir de *Bacillus lentus*. En este caso tienen un interés especial las mezcla enzimáticas, por ejemplo constituidas por proteasas y amilasas o por proteasas y lipasas o bien por enzimas de acción lipolítica o proteasas y celulasas o por celulasas y lipasas o bien por enzimas de acción lipolítica o por proteasas, amilasas y lipasas o bien enzimas de acción lipolítica o por proteasas, lipasas o bien enzimas de acción lipolítica y celulasas, especialmente sin embargo mezclas que contengan proteasas y/o lipasas o bien mezclas con enzimas de acción lipolítica. Ejemplos de tales enzimas de acción

lipolítica son las conocidas cutinasas. También se han revelado como adecuadas en algunos casos las peroxidasas o las oxidasas. A las amilasas adecuadas pertenecen, especialmente α -amilasas, iso-amilasas, pululanastas y pectinasas. A modo de celulasas se emplearán, preferentemente, celobiohidrolasas, endoglucanasas y β -glucosidasas, que se denominan también celobiasas, o bien mezclas de las mismas. Puesto que los diferentes tipos de celulasas se diferencian por sus actividades CMCasa y Avicelasa, pueden ajustarse las actividades deseadas mediante mezclas específicas de las celulasas.

➤ *Productos activos biógenos*

Se entenderán por productos activos biógenos, por ejemplo, el tocoferol, el acetato de tocoferol, el palmitato de tocoferol, el ácido ascórbico, los ácidos (desoxi)ribonucleicos y sus productos de fragmentación, el β -glucano, el retinol, el bisabolol, la alantofina, el fitantriol, el pantenol, los ácidos AHA, la dihidroxiacetona, la arbutina, el ácido ferúlico, el ácido cójico, el ácido cumarínico y el ácido ascórbico (vitamina C), los aminoácidos, las ceramidas, las pseudoceramidas, los aceites esenciales, los extractos vegetales, tal como el extracto de ciruelo silvestre, el extracto de nuez de Bambara y los complejos vitamínicos.

➤ *Antioxidantes*

Los antioxidantes interrumpen la cadena de reacción fotoquímica, que se inicia cuando la irradiación UV penetra en la piel. Ejemplos típicos a este respecto son aminoácidos (por ejemplo glicina, histidina, tirosina, triptofano) y sus derivados, imidazoles (por ejemplo ácido urocanínico) y sus derivados, péptidos tales como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo anserina), carotinoides, carotinas (por ejemplo α -carotina, β -carotina, lycopina) y sus derivados, ácido clorógeno y sus derivados, ácido lipónico y sus derivados (por ejemplo ácido dihidrolipónico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo tioredoxina, glutatona, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, de N-acetilo, de metilo, de etilo, de propilo, de amilo, de butilo y de laurilo, de palmitoilo, de oleilo, de γ -linoleilo, de colesterilo y de glicerilo) así como sus sales, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, ácido tiodipropiónico y sus derivados, (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como sulfoximinocompuestos (por ejemplo butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationinsulfoximinina) en dosificaciones compatibles muy bajas (por ejemplo pmol hasta $\mu\text{mol/kg}$), además (metal)quelatores (por ejemplo α -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fitínico, lactoferrina), α -hidroxiácidos (por ejemplo ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido humínico, ácido cólico, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA, y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados (por ejemplo ácido γ -linolénico, ácido linoleico, ácido oleico), ácido fólico y sus derivados, ubiquinona y ubiquinol y sus derivados, vitamina C y derivados, (por ejemplo palmitato de ascorbilo, fosfato de ascorbilo de Mg, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados, (por ejemplo acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (palmitato de vitamina A), así como benzoato de coniferilo de la resina benzoica, ácido rutínico y sus derivados, α -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfurilidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido de la resina de nordihidroguayacol, ácido nordihidroguayarético, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, superóxido-dismutasa, cinc y sus derivados (por ejemplo ZnO , ZnSO_4), selenio y sus derivados (por ejemplo selenio-metionina), estilbeno y sus derivados (por ejemplo óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno) y los derivados adecuados según la invención (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos) de los productos activos citados.

➤ *Filtros protectores contra la luz UV*

Se entenderán por factores protectores contra la luz UV sustancias orgánicas (filtros protectores contra la luz), que se presentan en estado líquido o cristalino a temperatura ambiente, que sean capaces de absorber la radiación ultravioleta y de emitir de nuevo la energía absorbida en forma de irradiación con mayor longitud de onda, por ejemplo en forma de calor. Los filtros UVB pueden ser liposolubles o hidrosolubles. Como sustancias liposolubles pueden citarse, por ejemplo:

- el 3-bencilidenalcanfor o bien el 3-bencilidennorcanfor y sus derivados, por ejemplo el 3-(4-metilbenciliden)alcanfor como se describe;
- los derivados del ácido 4-aminobenzoico, preferentemente el 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo, el 4-(dimetilamino)benzoato de 2-octilo y el 4-(dimetilamino)benzoato de amilo;
- los ésteres del ácido cinámico, preferentemente el 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, el 4-metoxicinamato de propilo, el 4-metoxicinamato de isoamilo, el 2-ciano-3,3-fenil-cinamato de 2-etilhexilo (octocrileno);
- los ésteres del ácido salicílico, preferentemente el salicilato de 2-etilhexilo, el salicilato de 4-isopropilbencilo, el salicilato de homomentilo;
- los derivados de la benzofenona, preferentemente la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, la 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, la 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona;
- los ésteres del ácido benzalmalónico, preferentemente el 4-metoxibenzalmalonato de di-2-etilhexilo;

ES 2 280 464 T3

- los derivados de triazina, tales como, por ejemplo, la 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y la octiltriazona o las dioctil butamido triazonas (Uvasorb® HEB);
- las propano-1,3-dionas tales como, por ejemplo, la 1-(4-terc.-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propano-1,3-diona;
- los derivados de cetotriciclo(5.2.1.0)decano.

Como sustancias hidrosolubles entran en consideración:

- el ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio, de alquilamonio, de alcanolamonio y de glucamonio;
- derivados de ácidos sulfónicos de benzofenonas, preferentemente el ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sus sales;
- derivados de ácidos sulfónicos del 3-bencilidenalcanfor tales como, por ejemplo, el ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenmetil)bencenosulfónico y el ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-borniliden)sulfónico y sus sales.

Como filtros típicos contra los UV-A entran en consideración, especialmente, los derivados del benzoilmetano, tales como, por ejemplo, la 1-(4'-terc.-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propano-1,3-diona, el 4-terc.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol® 1789), la 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)-propano-1,3-diona así como compuestos de enamina. Los filtros UV-A y UV-B pueden emplearse evidentemente también en mezclas. Se forman combinaciones especialmente convenientes a partir de los derivados del benzoilmetano, por ejemplo del 4-terc.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol® 1789) y del 2-ciano-3,3-fenilcinamato de 2-etil-hexilo (octocrileno) en combinación con ésteres del ácido cinámico, preferentemente con el 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo y/o con el 4-metoxicinamato de propilo y/o con el 4-metoxicinamato de isoamilo. Ventajosamente se combinarán tales combinaciones con filtros solubles en agua tales como por ejemplo el ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio, de alquilamonio, de alcanolamonio y de glucamonio.

Además de los productos solubles, citados, entran en consideración para esta finalidad también pigmentos protectores contra la luz, insolubles, en concreto óxidos metálicos finamente dispersados o bien sales. Ejemplos de óxidos metálicos adecuados con, especialmente, óxido de cinc y dióxido de titanio y, además, óxido de hierro, óxido de circonio, óxido de silicio, óxido de manganeso, óxido de aluminio y de cerio, así como sus mezclas. Como sales pueden emplearse silicatos (talco), sulfato de bario o estearato de cinc. Los óxidos y las sales se emplearán en forma de pigmentos para emulsiones para el cuidado de la piel y para la protección de la piel y para la cosmética decorativa. Las partículas deben presentar en este caso un diámetro medio menor que 100 nm, preferentemente comprendido entre 5 y 50 nm y, especialmente, comprendido entre 15 y 30 nm. Éstas pueden presentar una forma esférica, sin embargo, pueden emplearse también aquellas partículas que tengan una forma elipsoide o que se diferencie de la configuración esférica de otro modo. Los pigmentos pueden presentarse también tratados superficialmente, es decir hidrofílico o hidrofobado. Ejemplos típicos son dióxidos de titanio revestidos, tales como, por ejemplo dióxido de titanio T 805 (Degussa) o Eusolex® T2000 (Merck). Como agentes de revestimiento hidrófobos entran en consideración todas las siliconas y, en este caso, especialmente los trialcoxioltilsilanos o las simeticonas. En los agentes protectores contra el sol se emplean preferentemente los denominados micropigmentos o los denominados nanopigmentos. Preferentemente se empleará el óxido de cinc.

➤ *Productos activos anticaspa*

Ejemplos típicos de productos activos anticaspa son el pirocton, la olamina (la sal de monoetanolamina de la 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2-(1H)-piridinona), el Baypival® (Climbazole), el Ketoconazol®, la (4-acetil-1-{4-[2-(2,4-diclorofenil)-r-2-(1H-imidazol-1-ilmetil)-1,3-dioxilano-4-ilmetoxifenil]piperazina, el cetoconazol, el elubiol, el disulfuro de selenio, el azufre coloidal, el monooleato de polietilenglicolsorbitán de azufre, el polietoxilato de ricinol de azufre, los destilados de alquitrán de azufre, el ácido salicílico (o bien en combinación con hexaclorofeno), la sal sódica del sulfosuccinato de la monoetanolamida del ácido undecílico, el Lamepon® UD (condensado de proteína-ácido undecilénico), el piritión de cinc, el piritión de aluminio y el piritión de magnesio/dipiritión-sulfato de magnesio.

➤ *Esencias perfumantes y aromas*

Como esencias perfumantes pueden citarse mezclas constituidas por productos odorizantes naturales y sintéticos. Los productos odorizantes naturales son los extractos de flores (flor de Lis, lavanda, rosas, jazmín, neroli, Ylang-Ylang), de tallos y de hojas (geranio, Patchouli, Petitgrain), de frutos (anís, cilantro, comino, enebro), de cáscaras de frutos (Bergamota, limón, naranja), de raíces (Macis, Angélica, apio, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), de maderas (madera de pino, de sándalo, de Guajak, de cedro, de rosal), hierbas aromáticas y gramíneas (estragón, Lemongras, salvia, Thymian), de agujas y ramas (pinos, abetos, rodenos, carrasco), de resinas y bálsamos (Galbanum, Elemi, Benzoe, mirto, Olibanum, Opoponax). Además, entran en consideración materias primas animales tales como, por ejemplo, civeto y castoreo. Ejemplos típicos de compuestos odorizantes sintéticos son productos del tipo de los ésteres, los éteres, los aldehídos, las cetonas, los alcoholes y los hidrocarburos. Los compuestos odorizantes del tipo de

los ésteres son, por ejemplo, el acetato de bencilo, el isobutirato de fenoxietilo, el acetato de p-terc.-butilciclohexilo, el acetato de linalilo, el acetato de dimetilbencilcarbinilo, el acetato de feniletilo, el benzoato de linalilo, el formiato de bencilo, el fenilglicinato de etilmetilo, el propionato de alilciclohexilo, el propionato de estiralilo y el salicilato de bencilo. A los éteres pertenecen, por ejemplo, el benciletiléter, a los aldehídos pertenecen, por ejemplo los alcanos lineales con 8 hasta 18 átomos de carbono, el citral, el citronelal, el citroneliloxiacetaldehído, el ciclamenaldehído, la hidroxicitronelal, el linal y el bourgeonal, a las cetonas pertenecen, por ejemplo, la yonona, la α -isometilyonona y la metilcedrilcetona, a los alcoholes pertenecen el anetol, el citronelol, el eugenol, el isoeugenol, el geraniol, el linalool, el alcohol feniletílico y el terpineol, a los hidrocarburos pertenecen, fundamentalmente, los terpenos y los bálsamos. Preferentemente se emplearán, sin embargo, mezclas de diversos productos odorizantes, que proporcionen, conjuntamente, la nota de olor correspondiente. También son adecuadas esencias perfumantes de baja volatilidad, que se emplean la mayoría de las veces como componentes aromatizantes, a modo de esencias perfumantes, por ejemplo la esencia de salvia, la esencia de manzanilla, la esencia de clavel, la esencia de melisa, la esencia de hierbabuena, la esencia de hojas de canela, la esencia de pétalos de tilo, la esencia de bayas de enebro, la esencia de vetiver, la esencia de olibano, la esencia de galbano, la esencia de labolanum y la esencia de lavanda. Preferentemente se emplearán la esencia de bergamota, el dihidromircenol, el linal, el liral, el citronelol, el alcohol feniletílico, el α -hexilcinamoaldehído, el geraniol, la bencilcetona, el ciclamenaldehído, el linalool, el Biosambrene Forte, el ambroxano, el indol, la hediona, el Sandelice, la esencia de limón, la esencia de mandarina, la esencia de naranja, el glicolato de alilamilo, el Cyclovertal, la esencia de lavanda, la esencia de salvia de moscatel, la β -damascona, la esencia de geranio Bourbon, el salicilato de ciclohexilo, el Vertofix Coeur, el Iso-E-Super, el Fixolide NP, el Evernyl, el Iraldein gamma, el ácido fenilacético, el acetato de geraniol, el acetato de bencilo, el óxido de rosas, el romilato, el irotilo y el floramato individualmente o en mezclas. Como aromas entran en consideración, por ejemplo, la esencia de menta, la esencia de hierbabuena, la esencia de anís, la esencia de anís estrellado, la esencia de comino, la esencia de eucalipto, la esencia de hinojo, la esencia de limón, la esencia de siempreviva, la esencia de clavel, el mentol y similares.

➤ Colorantes y pigmentos colorantes

Como colorantes para el encapsulado pueden emplearse las sustancias adecuadas y admitidas para finalidades cosméticas, como las que se han reunido, por ejemplo, en la publicación "*Kosmetische Färbemittel*" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, páginas 81-106. Ejemplos son Kochenillrot A (C.I. 16255), Patentblau V (C.I. 42051), Indigotin (C.I. 73015), Clorophyllin (C.I. 75810), Chino-lingelb (C.I. 47005), dióxido de titanio (C.I. 77891), Indanthrenblau RS (C.I. 69800) y Krapplack (C.I. 58000). Como colorante luminiscente puede estar contenido también Luminol.

Fase oleaginoso

En la segunda etapa del procedimiento se prepara la fase oleaginoso, que contiene el segundo componente de condensación, concretamente el cloruro del ácido dicarboxílico (componente b1). También en este caso es poco crítica la elección del componente constituido por el ácido dicarboxílico, con relación a la obtención de las cápsulas de Nylon-6,6 es recomendable, naturalmente, también aquí el cloruro del ácido sebácico. Sin embargo pueden emplearse aquí, alternativamente, también ácidos dicarboxílicos de cadena larga, tales como el ácido 1,18-hexadecanodicarboxílico o su cloruro, que se forman por fermentación de las parafinas correspondientes. También la elección del aceite es poco crítica. Por regla general se empleará aceite mineral ("aceite blanco") o bien aceite de parafina, siendo igualmente adecuados también los aceites de silicona o los esteroides así como todos los cuerpos oleaginosos restantes empleables en cosmética. La fase oleaginoso contiene los cloruros de los ácidos dicarboxílicos usualmente en cantidades desde un 0,1 hasta un 5 y, preferentemente, desde un 2 hasta un 3% en peso.

Formación de la emulsión, policondensación, endurecimiento y elaboración

En la tercera etapa tiene lugar la policondensación en la superficie límite entre las fases propiamente dicha. En este caso se mezclan entre sí bajo fuerte cizallamiento la fase acuosa y la fase oleaginoso, con lo que se tiene una emulsión agua-en-aceite (W/O). De manera típica se emplean ambas fases en la relación en peso desde 3 : 1 hasta 1 : 3 y, preferentemente, aproximadamente desde 2 : 1 hasta 1 : 2. En la superficie límite de las gotículas de agua hacia la fase oleaginoso circundante tiene lugar una policondensación entre las diaminas y los cloruros de los ácidos dicarboxílicos y se forman estructuras esféricas con un recubrimiento de poliamida y con una fase interna acuosa, en la que están contenidos los productos activos. Estas microcápsulas son todavía muy sensibles y se separan cuidadosamente por filtración y se lavan con agua o con solución diluida de tensioactivos para eliminar los restos adheridos de la fase oleaginoso. Cuando se utilicen polímeros para la obtención de las microcápsulas, como componente (a3), será necesario reticular las poliamidas para su endurecimiento ("cross-linken"), lo cual se verifica preferentemente mediante incorporación de iones de calcio. En este caso se lavan las microcápsulas con soluciones acuosas de sales de calcio, preferentemente en una solución de cloruro de calcio del 0,5% en peso. Sobre 100 g de cápsulas se emplean, por regla general, 100 g de una solución de CaCl_2 al 0,5% en peso. Cuando, por el contrario, se utilicen heteropolisacáridos termogelificantes como componente (a3), podrá eliminarse esta etapa; en este caso es suficiente el tratamiento térmico de las cápsulas con formación de gel. Las cápsulas, endurecidas de este modo, se separan por filtración de nuevo, se lavan y se secan.

Aplicación industrial

Otro objeto de la invención se refiere al empleo de las nuevas microcápsulas de poliamida para la obtención de preparaciones que contienen hipoclorito, especialmente de agentes para la limpieza de superficies duras, que pueden contener las cápsulas en cantidades desde un 1 hasta un 10% en peso - referido al agente -. Al mismo tiempo las microcápsulas son adecuadas también para otras finalidades de aplicación, por ejemplo para la obtención de preparaciones cosméticas y para el acabado de estructuras textiles planas.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se disponen en un matraz de tres cuellos, de 1 litro, con agitador y con embudo de goteo, a temperatura ambiente, 0,3 g de hexametildiamina, 0,5 g de laurilsulfato de sodio, 0,1 g de alginato de calcio, 0,05 g de Phenonip y 0,05 g de Indanthrenblau RS (C.I. 69800) y se completa hasta 100 ml con agua destilada. Se añadieron a la solución, bajo viva agitación, en el transcurso de 3 minutos, 100 g de una solución al 5% en peso de cloruro del ácido sebácico en aceite de parafina. Aproximadamente al cabo de 30 minutos había concluido la policondensación y las microcápsulas de poliamida, obtenidas, se separaron de la fase oleaginosa cuidadosamente a través de un filtro de Büchner y se lavaron con una solución de laurilsulfato de sodio al 3% en peso hasta que ya no pudieron reconocerse restos de aceite. Las cápsulas se transfirieron a un aparato agitador fresco y se trataron en el mismo con una solución de cloruro de calcio al 5% en peso, ajustándose la velocidad de agitación de tal manera que, por un lado, tuviese lugar un remezclado suficiente, pero que no provocase la rotura de las cápsulas aún no endurecidas. Al cabo de otros 30 minutos había concluido el endurecimiento de las cápsulas. Éstas se separaron nuevamente por filtración, se lavaron y se secaron. El diámetro medio de las cápsulas fue de 1 mm.

Ejemplo 2

Se dispusieron en un matraz de tres cuellos, de 1 litro, con agitador y con embudo de goteo, a temperatura ambiente, 0,3 g de hexametildiamina, 0,5 g de dodecilsulfonato de sodio, 0,2 g de alginato de calcio, 0,05 g de Phenonip y 0,05 g de Krapplack (C.I. 58000) y se completo hasta 100 ml con agua destilada. Se añadieron gota a gota a la solución, bajo viva agitación, en el transcurso de 3 minutos, 100 g de una solución al 5% en peso de cloruro del ácido sebácico en aceite de parafina. Aproximadamente al cabo de 30 minutos había concluido la policondensación y las microcápsulas de poliamida, obtenidas, se separaron de la fase oleaginosa cuidadosamente a través de un filtro de Büchner y se lavaron con una solución al 3% en peso de dodecilsulfonato de sodio, hasta que ya no pudieron reconocerse restos de aceite. Las cápsulas se transfirieron hasta un aparato agitador fresco y se trataron en el mismo con una solución de cloruro de calcio al 5% en peso, ajustándose la velocidad de agitación de tal manera que, por un lado, tuviese lugar un removido suficiente pero que no rompiese las cápsulas todavía no endurecidas. Al cabo de otros 30 minutos había concluido el endurecimiento de las cápsulas. Éstas se separaron de nuevo por filtración, se lavaron y se secaron. El diámetro medio de las cápsulas fue de 1 mm.

Ejemplo 3

Se dispusieron en un matraz de tres cuellos, de 1 litro, con agitador y embudo de goteo, a temperatura ambiente, 0,3 g de hexametildiamina, 0,5 g de sal de potasio de los ácidos grasos de semilla de palma, 0,1 g de alginato de calcio, 0,05 g de Phenonip y 0,1 g de retinol y se completó hasta 100 ml con agua destilada. Se añadieron, gota a gota, a la solución, bajo viva agitación, en el transcurso de 3 minutos, 100 g de una solución al 3% en peso de cloruro del ácido 1,18-hexadecanodicarboxílico en aceite de parafina. Aproximadamente al cabo de 30 minutos había concluido la policondensación y las microcápsulas de poliamida, obtenidas, se separaron de la fase oleaginosa cuidadosamente a través de un filtro de Büchner y se lavaron con una solución de jabón al 3% en peso hasta que ya no pudieron reconocerse restos de aceite. Las cápsulas se transfirieron a un aparato de agitación fresco y se trataron en el mismo con una solución de cloruro de calcio al 5% en peso, ajustándose la velocidad de agitación de tal manera que, por un lado, tuviese lugar un removido suficiente pero que no se rompiesen las cápsulas todavía no endurecidas. Al cabo de otros 30 minutos había concluido el endurecimiento de las cápsulas. Éstas se separaron nuevamente por filtración, se lavaron y se secaron. El diámetro medio de las cápsulas fue de 1 mm.

Ejemplo 4

Las microcápsulas de poliamida, obtenidas según los ejemplos 1 hasta 3, se introdujeron en una solución de hidróxido de sodio al 5% en peso y se almacenaron en la misma durante un período de tiempo de 4 semanas a 30°C. En este caso se mostraron estables todos los sistemas.

REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas de poliamida, con un diámetro medio en el intervalo de 0,1 hasta 5 mm, **caracterizadas** porque

- (a) se prepara una fase acuosa, en la que están disueltas (a1) diaminas y/o triaminas, (a2) tensioactivos aniónicos, (a3) heteropolisacáridos o polímeros así como, en caso dado, (a4) productos activos,
- (b) se prepara una fase oleaginosa, en la que están disueltos (b1) cloruros de ácidos dicarboxílicos,
- (c) se ponen en contacto las dos fases con formación de una emulsión agua-en-aceite, de tal manera que tenga lugar una reacción de policondensación en la superficie límite con formación de microcápsulas de poliamida, así como, en caso dado,
- (d) las microcápsulas de poliamida se separan por filtración y se lavan,
- (e) se tratan las microcápsulas de poliamida, así purificadas, con una solución de sal de calcio y, de este modo, se endurecen y, finalmente,
- (f) las microcápsulas de poliamida endurecidas se separan nuevamente por filtración, se lavan y se secan.

2. Procedimiento para la obtención de microcápsulas de poliamida, con un diámetro en el intervalo desde 0,1 hasta 5 mm, en el que

- (a) se prepara una fase acuosa, en la que están disueltas (a1) diaminas y/o triaminas, (a2) tensioactivos aniónicos, (a3) heteropolisacáridos o polímeros así como, en caso dado, (a4) productos activos,
- (b) se prepara una fase oleaginosa, en la que están disueltos (b1) cloruros de ácidos dicarboxílicos,
- (c) se ponen en contacto las dos fases con formación de una emulsión agua-en-aceite, de tal manera que tenga lugar una reacción de policondensación en la superficie límite con formación de microcápsulas de poliamida, así como, en caso dado,
- (d) las microcápsulas de poliamida se separan por filtración y se lavan,
- (e) se tratan las microcápsulas de poliamida, así purificadas, con una solución de sal de calcio y, de este modo, se endurecen y, finalmente,
- (f) las microcápsulas de poliamida endurecidas se separan nuevamente por filtración, se lavan y se secan.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se emplea la hexametildiamina como diamina (componente a1).

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y/o 3, **caracterizado** porque como componente (a2) se emplean tensioactivos aniónicos, que se eligen del grupo formado por los jabones, los alquilbencenosulfonatos, los alcanosulfonatos, los olefinasulfonatos, los alquilétersulfonatos, los étersulfonatos de glicerina, los α -metiléstersulfonatos, los ácidos sulfograsos, los sulfatos de alquilo, los étersulfatos de alcoholes grasos, los étersulfatos de glicerina, los hidroxilétersulfatos mixtos, los monoglicérido(éter)sulfatos, los (éter)sulfatos de amidas de ácidos grasos, los sulfosuccinatos de monoalquilo y de dialquilo, los sulfosuccinatos de monoalquilo y de dialquilo, los sulfotriglicéridos, los jabones de amidas, los ácidos etercarboxílicos y sus sales, los isetonatos de ácidos grasos, los sarcosinatos de ácidos grasos, los tauridos de ácidos grasos, los N-acilaminoácidos, los alquiloligoglucósidosulfatos, los condensados de ácidos grasos de proteína y los alquil(éter)fosfatos.

5. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque como componente (a3) se emplean heteropolisacáridos o polímeros, que se eligen del grupo formado por agarosas, alginatos y quitosanos.

6. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado** porque se emplean fases acuosas, que contienen los componentes (a1), (a2) y (a3) en cantidades respectivamente desde un 0,1 hasta un 5% en peso.

7. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado** porque como componente (a4) se emplean productos activos que se eligen del grupo formado por los enzimas, los productos activos biógenos, los antioxidantes, los filtros frente a los UV, las esencias perfumantes y los aromas, los colorantes o bien los pigmentos colorantes, así como emulsiones completas cosméticas o farmacéuticas.

8. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado** porque se emplean fases acuosas que contienen el componente (a4) en cantidades de, respectivamente, 0,1 hasta 25% en peso.

ES 2 280 464 T3

9. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado** porque como componente (b1) se emplean el cloruro del ácido sebácico.

10. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 9, **caracterizado** porque se emplean fases oleaginosas que contienen el componente (b1) en cantidades desde un 0,1 hasta un 5% en peso.

11. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 10, **caracterizado** porque se emplean la fase acuosa y la fase oleaginosa en una relación en peso desde 3 : 1 hasta 1 : 3.

12. Procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizado** porque las microcápsulas de poliamida se tratan con solución acuosa de cloruro de calcio.

13. Empleo de las microcápsulas de poliamida según la reivindicación 1 para la fabricación de preparaciones que contienen hipoclorito.

14. Empleo de las microcápsulas de poliamida según la reivindicación 1 para la fabricación de preparaciones cosméticas.

15. Empleo de las microcápsulas de poliamida según la reivindicación 1 para el acabado de estructuras textiles planas.