

(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
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022419 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 13/16,
13/20

Josep-Lluís [ES/ES]; Rbla. Poblenou 133, 2on-3a,
E-08018 Barcelona (ES). MORAGAS DE, Maria
[ES/ES]; c/ Sant Narcís no 28 baixos, Argentona, ES-
08310 Barcelona (ES).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09752

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2002 (31.08.2002)

(74) Anwalt: FABRY, Bernd; Cognis Deutschland GmbH &
Co. KG, Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:
01121542.3 10. September 2001 (10.09.2001) EP

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): COGNIS IBERIA, S.L. [ES/ES]; Poligono San Vin-
cente, E-08755 Castellbisbal (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.*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): VILADOT PETIT,

(54) Title: POLYAMIDE MICROCAPSULES

(54) Bezeichnung: POLYAMIDMIKROKAPSELN

(57) Abstract: The invention relates to polyamide microcapsules having a mean diameter in the range of from 0.1 to 5 mm. The inventive polyamide microcapsules are obtainable by (a) producing an aqueous phase in which (a1) diamines and (a2) anionic polymers and/or heteropolysaccharides are dissolved, (b) producing an oil phase in which (b1) dicarboxylic acid halides are dissolved, (c) contacting the two phases while forming a W/O emulsion so that polycondensation takes place on the interface and polyamide microcapsules are formed, (d) filtering off the polyamide microcapsules and washing them, (e) treating the polyamide microcapsules so purified with a calcium salt solution and solidifying them, and finally (f) again filtering off, washing and drying the solidified polyamide microcapsules.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Polyamidmikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 mm, dadurch erhältlich, dass man (a) eine wässrige Phase herstellt, in der (a1) Diamine und (a2) anionische Polymere und/oder Heteropolysaccharide gelöst sind, (b) eine Ölphase herstellt, in der (b1) Dicarbonsäurehalogenide gelöst sind, (c) die beiden Phasen unter Ausbildung einer W/O-Emulsion in Kontakt bringt, so dass an den Grenzflächen eine Polykondensationsreaktion unter Bildung von Polyamidmikrokapseln stattfindet, (d) die Polyamidmikrokapseln abfiltriert und wäscht, (e) die so aufgereinigten Polyamidmikrokapseln mit einer Calciumsalzlösung behandelt und dabei härtet, und schliesslich (f) die gehärteten Polyamidmikrokapseln erneut abfiltriert, wäscht und trocknet.



WO 03/022419 A1

Patentanmeldung

5 **Polyamidmikrokapseln**

10 **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Mikrokapseln und betrifft neue Systeme auf Polyamidbasis, die sich insbesondere dadurch auszeichnen, dass sie gegenüber Hypochloritlauge beständig sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung für verschiedene Einsatzgebiete.

Stand der Technik

20 Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 mm 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 Emul-

25 gierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden geschmolzene Wachse in einer Matrix aufgenommen („microsponge“), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären ge-

30 nannt, 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 Calciumal-

35 ginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteinhydrolysate, 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.

5 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).
10

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 [**WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929**]. Man unterscheidet dabei im wesentlichen die beiden folgenden Verfahren:
15
20

(1) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens ein Wachs enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man
25

- (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 Polymeren vom Typ der Polyalginate oder anionischen Chitosanderivate behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.
30

(2) Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer mindestens ein Wachs enthaltenden Matrix, erhältlich, indem man
35

- (a) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren vom Typ der Polyalginate oder anionischen Chitosanderivate 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.

5 Von Nachteil ist jedoch, dass die Mikrokapseln des Stands der Technik gegenüber aggressiven Medien nur sehr bedingt stabil sind. Kapseln des oben genannten Typs lösen sich beispielsweise in Hypochloritlösungen oder Wasserstoffperoxid schlicht auf, so dass sie mit diesen Stoffen nicht in Kontakt gebracht werden können. Andererseits ist es gerade für den amerikanischen und den südeuropäischen Raum, in dem Einsatz von solchen Mitteln für die
10 Reinigung harter Oberflächen sehr verbreitet ist, wünschenswert, Mikrokapseln zur Verfügung stellen zu können, die sich in diesen Medien als hinreichend stabil erweisen und die darin enthaltenen Wirkstoffe erst nach Zuführung mechanischer Energie freisetzen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue Mikrokapseln zur
15 Verfügung zu stellen, die in hypochlorit- bzw. wasserstoffperoxidhaltigen Lösungen stabil sind, d.h. sich über einen Zeitraum von wenigstens 4 Wochen nicht auflösen oder den sie enthaltenen Wirkstoff anders freisetzen.

20 **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind Polyamidmikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 mm, dadurch erhältlich, dass man

- 25 (a) eine wässrige Phase herstellt, in der (a1) Diamine und (a2) anionische Polymere und/oder Heteropolysaccharide gelöst sind,
- (b) eine Ölphase herstellt, in der (b1) Dicarbonsäurehalogenide gelöst sind,
- (c) die beiden Phasen unter Ausbildung einer W/O-Emulsion in Kontakt bringt, so dass an den Grenzflächen eine Polykondensationsreaktion unter Bildung von Polyamidmikro-
30 kapseln stattfindet,
- (d) die Polyamidmikrokapseln abfiltriert und wäscht,
- (e) die so aufgereinigten Polyamidmikrokapseln mit einer Calciumsalzlösung behandelt und dabei härtet, und schließlich
- (f) die gehärteten Polyamidmikrokapseln erneut abfiltriert, wäscht und trocknet.

35

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich gerade Polyamidkapseln durch eine besondere Beständigkeit in Hypochloritlaugen und peroxidischen Mitteln auszeichnen, wozu es jedoch erforderlich ist, nach der Grenzflächenpolykondensation eine Aushärtung, d.h. Ausbil-

5
dung von Verzweigungen in der Kapselhülle durch Calciumionen durchzuführen. Die so erhaltenen sphärischen Gebilde haben einen Durchmesser im sichtbaren Bereich und sind über einen Zeitraum von wenigstens 4 Wochen in gängigen hypochlorithaltigen Haushaltsreinigern beständig.

Verfahren

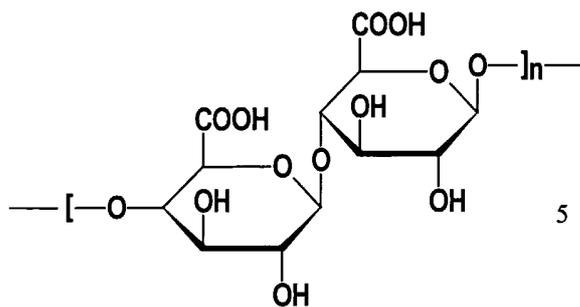
10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamidmikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bei dem man

- (a) eine wässrige Phase herstellt, in der (a1) Diamine und (a2) anionische Polymere und/oder Heteropolysaccharide gelöst sind,
- (b) eine Ölphase herstellt, in der (b1) Dicarbonsäurehalogenide gelöst sind,
- 15 (c) die beiden Phasen unter Ausbildung einer W/O-Emulsion in Kontakt bringt, so dass an den Grenzflächen eine Polykondensationsreaktion unter Bildung von Polyamidmikrokapseln stattfindet,
- (d) die Polyamidmikrokapseln abfiltriert und wäscht,
- (e) die so aufgereinigten Polyamidmikrokapseln mit einer Calciumsalzlösung behandelt und
20 dabei härtet, und schließlich
- (f) die gehärteten Polyamidmikrokapseln erneut abfiltriert, wäscht und trocknet.

Wässrige Phase

25 In einem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wässrige Zubereitung hergestellt, welche als Komponente (a1) das für die Polykondensation benötigte Diamin enthält. Die Auswahl dieser Komponente ist wenig kritisch, demnach kommen grundsätzlich alle aliphatischen oder aromatischen Diamine in Betracht, die über eine hinreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Besonders bevorzugt ist indes das für Nylon-6,6 bekannte Hexylendiamin.
30

Als weitere Komponente wird für die Ausbildung der Kapselhülle entweder ein Anionpolymer oder ein Heteropolysaccharid benötigt. Als Anionpolymere eignen sich insbesondere Alginsäuren und deren Salze. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:
35



5

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 Mischalginate, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginate.

15

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.

25

Die wässrige Phase enthält die Komponenten (a) üblicherweise in Mengen von jeweils 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 Gew.-%. Des weiteren empfiehlt es sich, alle Wirkstoffe, die in den fertigen Kapseln enthalten sein sollen, wie beispielsweise Farbstoffe, Parfümstoffe, Konservierungsmittel und dergleichen, ebenfalls in die wässrige Phase einzubringen.

30

Ölphase

Im zweiten Verfahrensschritt wird die Ölphase hergestellt, welche die zweite Kondensationskomponente, nämlich das Dicarbonsäurechlorid enthält. Auch hier ist die Auswahl der Dicarbonsäurekomponente wenig kritisch, im Hinblick auf die Herstellung von Nylon-6,6-Kapseln empfiehlt sich natürlich wieder Sebacinsäurechlorid. Alternativ können aber auch längerketten-

35

ge Dicarbonsäuren, wie die bei der Fermentation von entsprechenden Paraffinen anfallende 1,18-Hexadecandicarbonsäure bzw. deren Chlorid eingesetzt werden. Auch die Auswahl des Öls ist wenig kritisch. In der Regel wird man Mineralöl („Weißöl“) bzw. Paraffinöl einsetzen, ebenfalls geeignet sind auch Siliconöle oder Esteröle sowie alle übrigen gängigen kosmetischen Ölkörper. Die Ölphase enthält die Dicarbonsäurechloride üblicherweise in Mengen von 1 bis 5 und vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-%.

Emulsionsbildung, Polykondensation, Härtung und Aufarbeitung

10

Im dritten Schritt findet die eigentliche Phasengrenzflächenpolykondensation statt. Hierzu werden die wässrige Phase und die Ölphase unter starker Scherung mit einander vermischt, wobei eine W/O-Emulsion erhalten wird. Typischerweise setzt man die beiden Phasen im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 3 und vorzugsweise etwa 1 : 2 ein. An den Grenzflächen der Wassertröpfchen zu der sie umgebenden Ölphase findet eine Polykondensation zwischen den Diaminen und den Dicarbonsäurechloriden statt und es bilden sich sphärische Gebilde mit einer Polyamidhülle und einer wässrigen inneren Phase, in der die Wirkstoffe enthalten sind. Diese Mikrokapseln sind noch sehr empfindlich und werden vorsichtig abfiltriert und mit Wasser oder verdünnter Tensidlösung gewaschen, um anhaftende Reste der Ölphase zu entfernen. Zur Härtung der so erhaltenen Mikrokapseln ist es erforderlich, die Polyamide zu verknüpfen („cross-linken“), was vorzugsweise durch Einbringen von Calciumionen geschieht. Hierzu werden die Mikrokapseln mit wässrigen Calciumsalzlösungen, vorzugsweise einer 0,5 Gew.-%igen Calciumchloridlösung gewaschen. Auf 100 g Kapseln setzt man in der Regel 100 g einer 0,5 Gew.-%igen CaCl_2 -Lösung ein. Die so gehärteten Kapseln werden nun abermals abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

25

Gewerbliche Anwendbarkeit

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der neuen Polyamidmikrokapseln zur Herstellung von hypochlorithaltigen Zubereitungen, speziell von Mitteln zur Reinigung harter Oberflächen, welche die Kapseln in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel – enthalten können. Gleichwohl eignen sich die Mikrokapseln auch für andere Anwendungszwecke, beispielsweise zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen und zur Ausrüstung von textilen Flächengebilden.

35

Beispiele

Beispiel 1. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden bei Raumtemperatur 0,3 g Hexylendiamin, 0,1 g Alginsäure, 0,05 g Phenonip und 0,05 g Indanthrenblau RS (C.I. 69800) vorgelegt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Zu der Lösung wurde unter starkem Rühren innerhalb von 3 min 100 g einer 5 Gew.-%igen Lösung von Sebacinsäurechlorid in Paraffinöl getropft. Nach etwa 30 min war die Polykondensation abgeschlossen und die erhaltenen Polyamidmikrokapseln wurden vorsichtig über einem Büchnerfilter von der Ölphase abgetrennt und mit einer 3 Gew.-% Laurylsulfatlösung gewaschen, bis keine Ölreste mehr zu erkennen waren. Die Kapseln wurden in eine frische Rührapparatur überführt und dort mit einer 5 Gew.-% Calciumchloridlösung behandelt, wobei die Rührgeschwindigkeit so bemessen war, dass einerseits eine ausreichende Durchmischung stattfand, die noch nicht ausgehärteten Kapseln jedoch nicht zerschlagen wurden. Nach weiteren 30 min war die Härtung der Kapseln abgeschlossen. Diese wurden abermals abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der mittlere Durchmesser der Kapseln betrug 1 mm.

Beispiel 2. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden bei Raumtemperatur 0,3 g Hexylendiamin, 0,2 g Agar Agar, 0,05 g Phenonip und 0,05 g Krapplack (C.I.58000) vorgelegt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Zu der Lösung wurde unter starkem Rühren innerhalb von 3 min 100 g einer 5 Gew.-%igen Lösung von Sebacinsäurechlorid in Paraffinöl getropft. Nach etwa 30 min war die Polykondensation abgeschlossen und die erhaltenen Polyamidmikrokapseln wurden vorsichtig über einem Büchnerfilter von der Ölphase abgetrennt und mit einer 3 Gew.-% Laurylsulfatlösung gewaschen, bis keine Ölreste mehr zu erkennen waren. Die Kapseln wurden in eine frische Rührapparatur überführt und dort mit einer 5 Gew.-% Calciumchloridlösung behandelt, wobei die Rührgeschwindigkeit so bemessen war, dass einerseits eine ausreichende Durchmischung stattfand, die noch nicht ausgehärteten Kapseln jedoch nicht zerschlagen wurden. Nach weiteren 30 min war die Härtung der Kapseln abgeschlossen. Diese wurden abermals abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der mittlere Durchmesser der Kapseln betrug 1 mm.

Beispiel 3. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden bei Raumtemperatur 0,3 g Hexylendiamin, 0,1 g Alginsäure, 0,05 g Phenonip und 0,1 g Retinol vorgelegt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Zu der Lösung wurde unter starkem Rühren innerhalb von 3 min 100 g einer 3 Gew.-%igen Lösung von 1,18-Hexadecandicarbonsäurechlorid in Paraffinöl getropft. Nach etwa 30 min war die Polykondensation abgeschlossen und die erhaltenen Polyamidmikrokapseln wurden vorsichtig über einem Büchnerfilter von der Ölphase abgetrennt und mit einer 3 Gew.-% Laurylsulfatlösung gewaschen, bis kei-

ne Ölrreste mehr zu erkennen waren. Die Kapseln wurden in eine frische Rührapparatur überführt und dort mit einer 5 Gew.-% Calciumchloridlösung behandelt, wobei die Rührgeschwindigkeit so bemessen war, dass einerseits eine ausreichende Durchmischung stattfand, die noch nicht ausgehärteten Kapseln jedoch nicht zerschlagen wurden. Nach weiteren 30 min war die Härtung der Kapseln abgeschlossen. Diese wurden abermals abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der mittlere Durchmesser der Kapseln betrug 1 mm.

Beispiel 4. Die gemäß Beispiele 1 bis 3 erhaltenen Polyamidmikrokapseln wurden in eine 5 Gew.-%ige Natriumhydroxidlösung eingebracht und dort über einen Zeitraum von 4 Wochen bei 30 °C gelagert. Alle Systeme erwiesen sich dabei als stabil.

Patentansprüche

1. Polyamidmikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 mm,
5 dadurch erhältlich, dass man
- (a) eine wässrige Phase herstellt, in der (a1) Diamine und (a2) anionische Polymere und/oder Heteropolysaccharide gelöst sind,
 - (b) eine Ölphase herstellt, in der (b1) Dicarbonsäurehalogenide gelöst sind,
 - 10 (c) die beiden Phasen unter Ausbildung einer W/O-Emulsion in Kontakt bringt, so dass an den Grenzflächen eine Polykondensationsreaktion unter Bildung von Polyamidmikrokapseln stattfindet,
 - (d) die Polyamidmikrokapseln abfiltriert und wäscht,
 - (e) die so aufgereinigten Polyamidmikrokapseln mit einer Calciumsalzlösung behandelt
15 und dabei härtet, und schließlich
 - (f) die gehärteten Polyamidmikrokapseln erneut abfiltriert, wäscht und trocknet.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyamidmikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser
20 im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bei dem man
- (a) eine wässrige Phase herstellt, in der (a1) Diamine und (a2) anionische Polymere und/oder Heteropolysaccharide gelöst sind,
 - (b) eine Ölphase herstellt, in der (b1) Dicarbonsäurehalogenide gelöst sind,
 - (c) die beiden Phasen unter Ausbildung einer W/O-Emulsion in Kontakt bringt, so dass
25 an den Grenzflächen eine Polykondensationsreaktion unter Bildung von Polyamidmikrokapseln stattfindet,
 - (d) die Polyamidmikrokapseln abfiltriert und wäscht,
 - (e) die so aufgereinigten Polyamidmikrokapseln mit einer Calciumsalzlösung behandelt
und dabei härtet, und schließlich
 - 30 (f) die gehärteten Polyamidmikrokapseln erneut abfiltriert, wäscht und trocknet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Komponente
(a1) Hexylendiamin einsetzt.
- 35 4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und/oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Komponente (a2) Alginsäure oder deren Salze einsetzt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Komponente (a2) Agarosen einsetzt.
- 5 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wässrige Phasen einsetzt, die die Komponenten (a) in Mengen von jeweils 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Komponente (b1) Sebacinsäurechlorid einsetzt.
- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Ölphasen einsetzt, die die Komponente (b) in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% enthält.
- 15 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die wässrige Phase und die Ölphase im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 3 einsetzt.
- 20 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Polyamidmikrokapseln mit wässriger Calciumchloridlösung behandelt.
11. Verwendung von Polyamidmikrokapseln zur Herstellung von hypochlorithaltigen Zubereitungen.
- 25 12. Verwendung von Polyamidmikrokapseln zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen.
13. Verwendung von Polyamidmikrokapseln zur Ausrüstung von textilen Flächengebilden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J13/16 B01J13/20

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 B01J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 577 515 A (VANDEGAER JAN E) 4 May 1971 (1971-05-04) the whole document ---	1-13
A	US 4 518 547 A (CUFF GEORGE W ET AL) 21 May 1985 (1985-05-21) the whole document ---	1-13
A	US 3 396 116 A (SCHUETZE CLARKE E ET AL) 6 August 1968 (1968-08-06) example 1 -----	1,2,10

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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
E earlier document but published on or after the international filing date	*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
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)	*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 January 2003	Date of mailing of the international search report 21/01/2003
--	--

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 Willsher, C
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/09752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 3577515	A	04-05-1971	GB 1148635 A	16-04-1969
			BE 657013 A	11-06-1965
			BE 678789 A	30-09-1966
			CH 485487 A	15-02-1970
			CH 462110 A	15-09-1968
			DE 1519925 A1	10-04-1969
			DE 1519928 A1	12-03-1970
			FR 89973 E	22-09-1967
			FR 1427085 A	04-02-1966
			GB 1142649 A	12-02-1969
			GB 1091141 A	15-11-1967
			JP 51040031 B	01-11-1976
			NL 6414477 A ,B	14-06-1965
			NL 6604268 A ,B	03-10-1966
			US 3575882 A	20-04-1971

US 4518547	A	21-05-1985	NONE	

US 3396116	A	06-08-1968	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09752

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J13/16 B01J13/20

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 577 515 A (VANDEGAER JAN E) 4. Mai 1971 (1971-05-04) das ganze Dokument ---	1-13
A	US 4 518 547 A (CUFF GEORGE W ET AL) 21. Mai 1985 (1985-05-21) das ganze Dokument ---	1-13
A	US 3 396 116 A (SCHUETZE CLARKE E ET AL) 6. August 1968 (1968-08-06) Beispiel 1 -----	1,2,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2003

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

Willsher, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 3577515	A	04-05-1971	GB 1148635 A	16-04-1969
			BE 657013 A	11-06-1965
			BE 678789 A	30-09-1966
			CH 485487 A	15-02-1970
			CH 462110 A	15-09-1968
			DE 1519925 A1	10-04-1969
			DE 1519928 A1	12-03-1970
			FR 89973 E	22-09-1967
			FR 1427085 A	04-02-1966
			GB 1142649 A	12-02-1969
			GB 1091141 A	15-11-1967
			JP 51040031 B	01-11-1976
			NL 6414477 A ,B	14-06-1965
			NL 6604268 A ,B	03-10-1966
			US 3575882 A	20-04-1971
US 4518547	A	21-05-1985	KEINE	
US 3396116	A	06-08-1968	KEINE	