

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 401**

51 Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)

B01J 13/16 (2006.01)

B01J 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2020** **PCT/EP2020/072204**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2022** **WO22028706**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2020** **E 20754224 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024** **EP 3969165**

54 Título: **Microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
16.10.2024

73 Titular/es:

SYMRISE AG (100.0%)
Mühlenfeldstrasse 1
37603 Holzminden, DE

72 Inventor/es:

GEORGI, JULIAN ALEXANDER;
RAABE, BRITTA;
ROST, BENJAMIN;
VOGEL, ANDREAS;
BERTRAM, RALF;
GREGOR, DANIELA;
KOEPKE, CHRISTINA y
BARGSTEN, STEFANIE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 982 401 T3

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 poliurea/poliuretano biodegradables

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables que incluyen al menos un agente activo lipófilo, preferentemente microcápsulas de poliurea/poliuretano que contienen perfume o aroma, que presentan un equilibrio equilibrado de biodegradabilidad, estabilidad y rendimiento en comparación con las microcápsulas del estado de la técnica. Además, la presente invención se refiere a microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables según la reivindicación 12, que comprenden al menos un agente activo lipófilo, que se pueden obtener según el procedimiento según la invención. En otro aspecto, la invención descrita en el presente documento se refiere al uso de tales microcápsulas o dispersiones de microcápsulas, que comprenden las microcápsulas según la invención, para la producción de productos para el hogar, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, productos de limpieza, potenciadores de perfume, lociones de perfume o potenciadores de fragancias, cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel. En última instancia, la presente invención se refiere a productos de consumo que comprenden tales microcápsulas o dispersiones de microcápsulas.

20 Las microcápsulas son partículas que consisten en un núcleo y un material de pared que rodea el núcleo, donde el núcleo puede ser una sustancia sólida, líquida o gaseosa rodeada por un material de pared polimérico denso, permeable o semipermeable. En la producción, los polímeros de los componentes de partida se precipitan sobre las sustancias a encapsular después de la emulsión y coacervación o polimerización interfacial, que se inmovilizan de este modo. El núcleo también se denomina como fase interna. Para la pared también se utilizan nombres como fase exterior, envoltorio o revestimiento. El diámetro de las microcápsulas fluctúa típicamente en el rango de 1 a 1000 µm. El grosor de la pared es típicamente de 0,5 a 150 µm. Típicamente, son posibles cargas del 25 al 95 % en peso, pero también aquellas del 1 al 99 % en peso.

30 El objetivo de la encapsulación es, entre otras cosas, proteger las sustancias encapsuladas o los agentes activos, liberarlos de forma dirigida en un momento determinado, garantizar la transferencia de líquidos a una forma de polvo manejable, el retraso de la pérdida de componentes volátiles (por ejemplo, en el caso de sustancias aromáticas o aromatizantes), la prevención de reacciones químicas prematuras con otros componentes de la mezcla o una mejor manipulación antes o durante el procesamiento. Los agentes activos lipófilos o hidrófobos, tales como, por ejemplo, sustancias aromáticas o aromatizantes, pueden incorporarse fácilmente mediante encapsulación en numerosas y diferentes formulaciones de aplicación.

35 El contenido de las microcápsulas se puede liberar de diferentes maneras y se basa en particular en uno de los mecanismos descritos a continuación: destrucción mecánica de la cápsula por aplastamiento o cizallamiento; destrucción de la cápsula por fusión del material de la pared, destrucción de las cápsulas por disolución del material de la pared o difusión de los agentes activos a través de la pared de la cápsula.

40 Para la producción de microcápsulas se conoce una pluralidad de materiales de cáscara. La cáscara puede estar hecha de materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Los materiales de cáscara naturales son, por ejemplo, goma arábica, agar-agar, agarosa, maltodextrinas, ácido alginico o sus sales, por ejemplo, alginato de sodio o alginato de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, colágeno, quitosano, lecitinas, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos como almidón o dextrano, polipéptidos, hidrolizados de proteínas, sacarosa y ceras. Los materiales de envoltorio semisintéticos son entre otras celulosas modificadas químicamente, en particular ésteres de celulosa y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa, así como derivados de almidón, en particular éteres de almidón y ésteres de almidón. Los materiales de cáscara sintéticos son, por ejemplo, polímeros como poliacrilatos, poliamidas, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona.

50 Dependiendo del tipo de material de la carcasa y del procedimiento de producción, se crean respectivamente microcápsulas con diferentes propiedades con respecto al diámetro, distribución de tamaño y propiedades físicas y/o químicas.

55 Las microcápsulas de poliurea o las microcápsulas de poliurea/poliuretano, que se forman mediante polimerización entre un poliisocianato y una poliamina y/o un diol o poliol, son cápsulas conocidas que se utilizan en una pluralidad de campos técnicos, incluida la perfumería.

60 Las microcápsulas de poliurea, que se obtienen por reacción de dos poliisocianatos y una poliamina, se describen, por ejemplo, en el documento WO 2011/161229 o WO 2011/160733. Según el documento WO 2011/161229 o WO 2011/160733, las microcápsulas de poliurea se producen en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como coloide protector. El documento WO 2012/107323 da a conocer microcápsulas de poliurea con una envoltorio de poliurea que comprende el producto de reacción de un poliisocianato con guanazol (3,5-diamino)-1,2,4-triazol) y un aminoácido en presencia de estabilizadores aniónicos o tensioactivos tales como alcohol polivinílico aniónico. El documento EP 0 537 467 B describe microcápsulas que se prepararon a partir de poliisocianatos que contienen grupos de óxido de polietileno, en presencia de estabilizantes como alcohol polivinílico. Según el documento WO 2007/096592, la

microencapsulación puede tener lugar en una fase oleosa que se emulsiona en una fase acuosa continua que generalmente se estabiliza mediante un sistema tensioactivo como los alcoholes polivinílicos o los derivados carboxilados y sulfonados de los mismos. Las microcápsulas de poliurea/poliuretano estables, así como los procedimientos para su producción, se describen además en el documento WO 2018/006089.

Los sistemas de entrega ejemplares descritos anteriormente del estado de la técnica presentan tanto una buena estabilidad, concretamente la capacidad de retención del agente activo y con ello la capacidad de las cápsulas para evitar la pérdida de los componentes volátiles, como también un buen rendimiento, por ejemplo, liberación de fragancia en el caso de cápsulas de fragancia.

Sin embargo, las microcápsulas descritas anteriormente del estado de la técnica tienen la desventaja de que el material de pared de cápsula o de envoltente de cápsula polimérico necesita una gran proporción de polímero para garantizar una estabilidad suficiente y no sufrir pérdidas de agente activo demasiado grandes. Además, la microencapsulación lleva plástico al medio ambiente, que puede causar problemas allí como "microplástico".

Debido a que las partículas de plástico son cada vez más criticadas por su impacto ambiental, y la demanda de soluciones biodegradables y de base biológica crece debido a la presión social cada vez mayor desde el punto de vista de la ingeniería ambiental, existe una necesidad de que la microencapsulación desarrolle nuevos materiales para lograr una reducción de los microplásticos en el medio ambiente. Los materiales biodegradables y de base biológica están en el punto de mira.

Ante estos antecedentes, por lo tanto, existe una necesidad de proporcionar microcápsulas de poliurea/poliuretano con una estabilidad y propiedades de liberación sobresalientes para las aplicaciones respectivas, por un lado, y microcápsulas de poliurea/poliuretano, que sean predominantemente o casi completamente biodegradables, por otro lado.

Sin embargo, esta tarea de reducir la cantidad de microplásticos en el medio ambiente con la ayuda de materiales biodegradables no es trivial en el caso de microencapsulaciones, ya que la funcionalidad deseada de la microcápsula, tal como, por ejemplo, propiedades olfativas y propiedades secundarias positivas, tales como, por ejemplo, alta estabilidad, estabilidad toxicológica, está en contradicción en muchas aplicaciones con los requisitos de una biodegradabilidad rápida.

Es especialmente difícil producir microcápsulas que presenten tanto una buena estabilidad como una buena liberación de agentes activos. La capacidad de retención del agente activo y, por lo tanto, la capacidad de las cápsulas para evitar la pérdida de los componentes volátiles, depende en particular de la estabilidad de las cápsulas en la base del producto. Sin embargo, las cápsulas con una buena estabilidad en particular no presentan automáticamente una buena biodegradabilidad.

Con grado de reticulación creciente, aumenta la estabilidad de las microcápsulas, pero al mismo tiempo disminuye la capacidad de biodegradación de la envoltente de la cápsula. En el caso de las microcápsulas muy estables, el rendimiento, por ejemplo, el rendimiento sensorial, es menor, ya que disminuye el número de microcápsulas que se rompen por presión, fricción, etc. y liberan agentes activos. Si son demasiado inestables, ya se destruyen durante el almacenamiento y tampoco funcionan.

Ante estos antecedentes, la presente invención se basó en el complejo objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de microcápsulas, que permita, por un lado, proporcionar microcápsulas con una menor proporción de polímero, que al mismo tiempo muestren una alta estabilidad, así como un excelente comportamiento de liberación de los agentes activos encapsulados y presenten propiedades lo más biodegradables posible.

Sorprendentemente, se ha encontrado que este objetivo se puede resolver porque las microcápsulas de poliurea/poliuretano se producen utilizando aminoácidos y un agente separador que se almacena en la envoltente de la microcápsula.

Resumen de la invención

El presente planteamiento del problema se soluciona mediante los objetos de las reivindicaciones independientes. Configuraciones preferidas se deducen del texto de las reivindicaciones dependientes, así como de la descripción siguiente.

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable, que comprende las siguientes etapas en este orden:

(a) realización de una primera etapa de polimerización y/o reticulación, que comprende:

(a1) facilitación de una fase no acuosa interna que comprende al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato y al menos un agente activo lipófilo a encapsular;

- (a2) facilitación de una fase acuosa externa que comprende al menos un coloide protector y opcionalmente un emulsionante;
- (a3) mezcla de la fase no acuosa interna y la fase acuosa externa obteniendo una emulsión de aceite en agua;
- (a4) adición de al menos un primer aminoácido o de un clorhidrato de aminoácido y de un catalizador;

- (b) realización de una segunda etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos un donante de grupo hidroxilo;
- (c) realización de una tercera etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos un segundo aminoácido, en particular a una temperatura de al menos 60 °C, obteniendo una dispersión de microcápsulas;
- (d) endurecimiento de la dispersión de microcápsulas a una temperatura de al menos 60 °C durante una duración de al menos 60 minutos;
- (e) adición de al menos un agente separador y almacenamiento del agente separador en la envoltura de la microcápsula;
- (f) después del endurecimiento de la microcápsula obtenida en la etapa (e);

y opcionalmente:

- (g) separación de la microcápsula de la dispersión de la microcápsula y, en su caso, secado de la microcápsula.

Además, un objeto no reivindicado de la invención descrita en el presente documento es una microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable, que comprende al menos un agente activo lipófilo, que se produce según el procedimiento según la invención.

Otro aspecto de la presente invención es una microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable, que comprende

- (i) un núcleo que comprende al menos un agente activo hidrófobo; y
- (ii) una envoltura de cápsula de una polimerización y/o reticulación alterna de unidades de poliisocianato con grupos amino funcionales y grupos hidroxilo, que comprende:

- un producto de reacción de una primera polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato, en presencia al menos de un coloide protector con al menos un primer aminoácido o un clorhidrato de aminoácido, otra segunda polimerización y/o reticulación con al menos un donante de grupo hidroxilo, y todavía otra tercera polimerización y/o reticulación con al menos un segundo aminoácido; y
- al menos un agente separador.

En última instancia, la presente invención se refiere en otro aspecto al uso de la microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable o una dispersión de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención para la producción de productos para el hogar, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, productos de limpieza, potenciadores de perfume, lociones de perfume potenciadores de fragancias, cosméticos, productos para el cuidado corporal, composiciones de perfumes, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel, así como los productos de consumo producidos a partir de ellos.

En el marco de la presente invención se encontró sorprendentemente que en la producción de las microcápsulas, la combinación de polimerización y/o reticulación dirigida de poliisocianatos con al menos dos o varios grupos isocianato con un primer aminoácido o un clorhidrato de aminoácido, la siguiente polimerización y/o reticulación con un donante de grupo hidroxilo y todavía otra polimerización y/o reticulación con un segundo aminoácido y la adición de un agente separador y el almacenamiento del agente separador en la envoltura de la microcápsula conducen a microcápsulas estables y, por lo tanto, se puede garantizar una encapsulación eficiente de los agentes activos con la liberación dirigida subsiguiente de estos agentes activos, mientras que las microcápsulas presentan al mismo tiempo una buena biodegradabilidad debido a sus bloques de construcción biodegradables y de base biológica, tal como, por ejemplo, aminoácidos y agentes separadores.

Debido al uso de aminoácidos y un agente separador, también se puede reducir la proporción de polímero del material de la pared de cápsula o de la envoltura de cápsula sin que esto afecte a la estabilidad de la pared de la microcápsula. Además, al almacenar el agente separador en la envoltura de la microcápsula, se facilita la biodegradabilidad del material de la pared de cápsula o de la envoltura de cápsula.

Estos y otros aspectos, características y ventajas de la presente invención son evidentes para el experto en la materia a partir del estudio de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones. A este respecto, cada característica de un aspecto de la invención se puede utilizar en o intercambiar por otro aspecto de la invención. Los ejemplos contenidos en el presente documento ilustran la invención sin limitarla.

Los términos «al menos uno» o «uno o varios», como se utiliza en el presente documento, se refieren a 1 o más, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más.

El término «y/o» expresa que existe un enlace o se ofrece una alternativa.

Los ejemplos numéricos especificados en la forma "x a y" incluyen los valores mencionados. Si se especifican varios rangos numéricos preferidos en este formato, también se cubren todos los rangos que surgen de la combinación de los diferentes puntos finales.

5 Figuras

La figura 1 es una imagen de microscopía óptica de las microcápsulas según la invención. Las microcápsulas se producen a partir de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron lisina*HCl como primer aminoácido, glicerol como donante de grupos hidroxilo y arginina como segundo aminoácido. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector un almidón modificado; para ello se añadió cera de abejas como agente separador. Para la imagen de microscopía óptica se utilizó un Olympus BX51. A este respecto, la barra representada corresponde a 100 μm .

La figura 2 muestra un diagrama de la distribución del tamaño de partícula (valor $d(0,5)$) de las microcápsulas según la invención y microcápsulas del estado de la técnica a base de estructuras de poliurea/poliuretano sin agente separador. Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula se utilizó un M ALVERN Mastersizer 3000. El cálculo correspondiente se basa en la teoría de Mie.

La figura 3 es un diagrama que muestra los resultados de un análisis espectroscópico por infrarrojos de microcápsulas según la invención y microcápsulas del estado de la técnica, es decir, de microcápsulas a base de estructuras de poliurea/poliuretano sin agente separador. El análisis se realizó mediante espectroscopía infrarroja ATR (en inglés, Attenuated Total Reflection). N.B. En la figura 3, los decimales en el eje de absorción están marcados con un punto en lugar de una coma como separador decimal.

La figura 4 es un diagrama que muestra la biodegradabilidad de las microcápsulas según la invención según la OECD 301 F en comparación con el benzoato de sodio y un control de toxicidad (mezcla de las microcápsulas según la invención y benzoato de sodio).

La figura 5 es un diagrama que muestra los resultados de una evaluación sensorial de microcápsulas según la invención y microcápsulas del estado de la técnica, es decir, de microcápsulas a base de estructuras de poliurea/poliuretano sin agente separador. N.B. En la figura 5, los decimales en el eje de intensidad están marcados con un punto en lugar de una coma como separador decimal.

La figura 6 es un diagrama que muestra la correlación general entre la estabilidad de la microcápsula, rendimiento y biodegradabilidad según grado de reticulación.

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable, preferentemente un procedimiento para la producción de una cápsula de fragancia, que comprende las siguientes etapas en este orden:

(a) realización de una primera etapa de polimerización y/o reticulación, que comprende:

- (a1) facilitación de una fase no acuosa interna que comprende al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato y al menos un agente activo lipófilo a encapsular;
- (a2) facilitación de una fase acuosa externa que comprende al menos un coloide protector y opcionalmente un emulsionante;
- (a3) mezcla de la fase no acuosa interna y la fase acuosa externa obteniendo una emulsión de aceite en agua;
- (a4) adición de al menos un primer aminoácido o de un clorhidrato de aminoácido y de un catalizador;

(b) realización de una segunda etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos un donante de grupo hidroxilo;

(c) realización de una tercera etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos un segundo aminoácido, en particular a una temperatura de al menos 60 °C, obteniendo una dispersión de microcápsulas;

(d) endurecimiento de la dispersión de microcápsulas a una temperatura de al menos 60 °C durante una duración de al menos 60 minutos;

(e) adición de al menos un agente separador y almacenamiento del agente separador en la envoltura de la microcápsula;

(f) después del endurecimiento de la microcápsula obtenida en la etapa (e);

y opcionalmente:

(g) separación de la microcápsula de la dispersión de la microcápsula y, en su caso, secado de la microcápsula.

Por microcápsulas se entienden en el contexto de la presente invención micropartículas que presentan una envoltura de cápsula o pared de cápsula y al menos uno o varios agentes activos como material de núcleo en el interior de la cápsula. En el caso de los agentes activos se trata preferentemente de agentes activos lipófilos o hidrófobos. Tales agentes activos no son solubles o difícilmente solubles en agua, pero son fácilmente solubles en grasas y aceites. Los términos «microcápsula» o «cápsula» y «lipófilo» o «hidrófobo» se utilizan indistintamente en el sentido de la presente invención.

En el marco de la presente invención, la envoltente de cápsula o bien pared de cápsula está constituida preferentemente por varias matrices de reticulación o bien unidades de reticulación, que presentan preferentemente composiciones diferentes y se generan mediante varias etapas de procedimiento o bien secuencias de procedimiento, en particular etapas de reticulación, en la producción de la microcápsula según la invención, de modo que surge una red tridimensional.

En el caso de una matriz de reticulación o unidad de reticulación en el contexto de la presente invención se trata de un compuesto o una red de componentes de partida para la construcción de la envoltente de microcápsula, que se construye mediante polimerización y/o reticulación lineal o tridimensional entre grupos funcionales de los componentes de partida y/o con otros componentes de la envoltente de microcápsula y/o donde están embebidos otros componentes de la envoltente de microcápsula. Varias matrices de reticulación se pueden reticular entre sí en el transcurso del procedimiento según la invención mediante otra reticulación y configurar una estructura tridimensional para construir la envoltente de microcápsula o la pared de microcápsula. Las unidades de reticulación o matrices de reticulación forman en su totalidad la envoltente de cápsula o pared de cápsula.

En una variante aún más preferida de la presente invención, la envoltente de cápsula o la pared de cápsula comprende al menos matrices o unidades de reticulación de poliurea y poliuretano y un agente separador que está almacenado en la envoltente de cápsula o la pared de cápsula.

En una primera etapa (a) del procedimiento según la invención se lleva a cabo una primera polimerización y/o reticulación (a). Para ello, se proporciona una fase no acuosa interna (a1), que comprende al menos un isocianato o un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato y al menos un agente activo lipófilo a encapsular.

Las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la presente invención se producen utilizando al menos uno o varios poliisocianatos.

El al menos un isocianato o poliisocianato con dos o varios grupos isocianato, que se emplea en el procedimiento según la invención para la producción de una microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable, presenta al menos dos grupos isocianato para la conformación de redes poliméricas mediante polimerización, que conforman una envoltente de cápsula o pared de cápsula.

Los poliisocianatos son derivados orgánicos R-sustituídos ($R-N=C=O$) del ácido isocianínico ($HN=C=O$). Los isocianatos orgánicos son compuestos donde el grupo isocianato ($-N=C=O$) está unido a un radical orgánico. Los isocianatos o poliisocianatos polifuncionales son aquellos compuestos que contienen al menos dos o varios, es decir, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 50, 100, 200 o incluso más grupos isocianato ($-N=C=O$) en la molécula. Los poliisocianatos con dos grupos isocianato también se denominan como diisocianatos.

Los poliisocianatos se pueden clasificar en isocianatos o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, hidroaromáticos, aromáticos o heterocíclicos. Además, los poliisocianatos según la invención pueden ser lineales o ramificados.

Los poliisocianatos, en particular los poliisocianatos aromáticos, son compuestos altamente reactivos. Las reacciones de poliadición de poliisocianatos con dioles o polioles son la base de la química del poliuretano y las reacciones de poliadición de poliisocianatos con aminas son la base de la química de la poliurea.

Según la invención se usan al menos poliisocianatos difuncionales, preferentemente polifuncionales, es decir, todos los isocianatos alifáticos, alicíclicos y aromáticos son adecuados, siempre que presenten al menos dos grupos isocianato reactivos.

Se prefieren especialmente poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, hidroaromáticos, aromáticos u heterocíclicos, sus productos de sustitución, así como mezclas de los compuestos monoméricos u oligoméricos mencionados anteriormente. De los poliisocianatos especificados anteriormente se utilizan preferiblemente compuestos alifáticos y/o aromáticos.

En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención, el poliisocianato contiene un promedio de 2 a 5 grupos funcionales $-N=C=O$. Estos incluyen, por ejemplo, diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

Entre los poliisocianatos mencionados anteriormente, los diisocianatos y poliisocianatos con tres grupos funcionales $-N=C=O$ son especialmente preferidos y, por lo tanto, se utilizan principalmente en la implementación de la presente invención. Se utilizan preferiblemente diisocianatos con la estructura general $O=C=N-R-N=C=O$, donde R representa radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Preferentemente, los radicales presentan cinco o más átomos de carbono.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato está seleccionado del grupo de los poliisocianatos alifáticos y/o de los poliisocianatos aromáticos. En una variante aún más preferida del procedimiento según la invención, el al menos un poliisocianato es una combinación de dos poliisocianatos alifáticos diferentes o una combinación de un poliisocianato alifático y

aromático.

Debido al número de grupos funcionales se logra una reticulación óptima o red de la pared de cápsula, con lo que se proporcionan microcápsulas que presentan una liberación lenta prolongada de agentes activos, así como una buena estabilidad en el producto de consumo.

En una variante preferida del procedimiento según la invención, el poliisocianato es un poliisocianato alifático.

El término "poliisocianato alifático" se refiere a cualquier molécula de poliisocianato que no sea aromática. Además, la molécula comprende al menos dos grupos isocianato, es decir, al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 50, 100, 200 o más grupos isocianato, que están unidos directamente a un número correspondiente de diferentes átomos de C de la misma molécula alifática, y derivados de tales compuestos.

La molécula de poliisocianato alifática, que presenta al menos dos grupos isocianato, es decir, al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 50, 100, 200 o más grupos isocianato, puede ser además lineal, ramificada o cíclica y puede presentar cualquier sustitución, incluyendo, por ejemplo, sustituyentes alifáticos, sustituyentes aromáticos, uno o varios heteroátomos, tal como nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre, halógenos como flúor, cloro, bromo y/o yodo y/u otros grupos funcionales, tal como, por ejemplo, grupos alcoxi.

La molécula de poliisocianato alifática lineal se selecciona preferentemente de alquilo lineal C2 a C20, preferentemente alquilo lineal C3 a C15, alquilo lineal C4 a C12, alquilo lineal C5 a C10, alquilo lineal C6 a C9 o alquilo lineal C7 a C8. Preferentemente, la molécula alifática lineal no comprende ninguna estructura aromática.

La molécula de poliisocianato alifática ramificada se selecciona preferentemente de alquilo ramificado C2 a C20, preferentemente alquilo ramificado C3 a C15, alquilo ramificado C4 a C12, alquilo ramificado C5 a C10, alquilo ramificado C6 a C9, alquilo ramificado C7 a C8.

Cuanto menor sea la cadena de carbonos de la molécula de poliisocianato, mayor será la velocidad de reacción en comparación con los análogos de cadena más larga.

La molécula de poliisocianato alifática cíclica comprende al menos 1, es decir 1, 2, 3, 4 o más estructuras anulares no aromáticas, consistiendo la propia estructura anular preferentemente solo en átomos de C. Por supuesto, los átomos de C de la estructura anular pueden llevar sustituyentes adecuados. Las al menos 1 estructuras anulares consisten preferentemente de forma independiente entre sí en anillos de 3, 4, 5, 6, 7 u 8 miembros. Preferentemente, la molécula alifática cíclica comprende de 2 a 20 átomos de C, tales como de 3 a 15 átomos de C, de 4 a 12 átomos de C, de 5 a 10 átomos de C, de 6 a 9 átomos de C o de 7 a 8 átomos de C.

En otra variante del procedimiento según la invención, el poliisocianato es un poliisocianato aromático. El término "poliisocianato aromático" se refiere a cualquier compuesto de poliisocianato donde dos o varios grupos isocianato se unen directamente a átomos de C aromáticos y comprenden, por ejemplo, una unidad de fenilo, toliilo, xililo, naftilo o difenilo como componente aromático, así como derivados de tales compuestos de poliisocianato.

Los poliisocianatos aromáticos reaccionan mucho más rápido que los poliisocianatos alifáticos y, por lo tanto, se emplean preferiblemente en el procedimiento según la invención.

El poliisocianato alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico puede estar presente como monómero o polímero. Un poliisocianato monomérico es una molécula que no está unida a otra molécula, en particular a través de uno o varios agentes de reticulación. Un poliisocianato polimérico comprende al menos dos monómeros que están conectados entre sí por uno o más agentes de reticulación. Los al menos dos monómeros no tienen que ser necesariamente los mismos monómeros, sino que también pueden ser diferentes. Un poliisocianato polimérico comprende preferiblemente al menos 2 o más monómeros, es decir, al menos 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 o más monómeros que están conectados entre sí por al menos un agente de reticulación.

El poliisocianato alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico presenta preferentemente un tamaño limitado / un peso molecular limitado, lo que permite una reactividad con uno o varios agentes de reticulación. Ejemplos de pesos moleculares adecuados comprenden preferiblemente aprox. 100 g/mol a 5×10^4 g/mol, preferentemente 120 g/mol a 2×10^4 g/mol, 140 g/mol a 10^4 g/mol, 160 g/mol a 5×10^3 g/mol, 180 g/mol a 2×10^3 g/mol, 200 g/mol a 10^3 g/mol, 220 g/mol a 900 g/mol, 240 g/mol a 800 g/mol, 260 g/mol a 700 g/mol, 280 g/mol a 600 g/mol, 300 g/mol a 500 g/mol, 320 g/mol a 450 g/mol o 340 g/mol a 400 g/mol.

Se pueden emplear muchos poliisocianatos alifáticos y/o aromáticos lineales, ramificados y/o cíclicos diferentes como se desee. Por ejemplo, se utiliza(n) al menos uno, es decir, al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 poliisocianatos alifáticos lineales diferentes. Por ejemplo, se utiliza(n) al menos uno, es decir, al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 poliisocianatos alifáticos ramificados diferentes. Por ejemplo, se utiliza(n) al menos uno, es decir, al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 poliisocianatos cíclicos ramificados diferentes.

Se utilizan preferentemente derivados de los poliisocianatos alifáticos lineales, ramificados y/o cíclicos. Un derivado, como se usa aquí, se entiende en su sentido más amplio como un compuesto que se deriva de un compuesto a través de una reacción química. Los ejemplos de derivados comprenden oligómeros y/o aductos de los poliisocianatos alifáticos lineales o ramificados mencionados anteriormente. Los oligómeros preferidos son biurets, isocianuratos, uretdionas, las iminoxadiazindionas y los aductos preferidos son los aductos de trimetilolpropano. Estos oligómeros/aductos son bien conocidos en el estado de la técnica y se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos US 4855490 A o US 4144268 A.

Preferentemente, el poliisocianato alifático solo está presente en forma monomérica y/o en forma dimerizada (como isocianato) o en forma oligomérica.

Los derivados de los poliisocianatos lineales, ramificados o cíclicos y/o mezclas de los mismos también se pueden obtener por reacción de los poliisocianatos con polialcoholes (por ejemplo, glicerol), poliaminas, politioles (por ejemplo, dimercaprol).

Los compuestos de isocianato según la definición anterior comprenden explícitamente los diferentes isómeros, si están presentes, solos o en combinación. Por ejemplo, metilenbis-(ciclohexil isocianato) (H12MDI) comprende 4,4'-metilenbis-(ciclohexil isocianato), 2,4'-metilenbis-(ciclohexil isocianato) y/o 2,2'-metilenbis-(ciclohexil isocianato).

Poliisocianatos alifáticos a modo de ejemplo comprenden aquellos que son adquiribles comercialmente, por ejemplo, BAYHYDUR N304 y BAYHYDUR N3Q5, que son poliisocianatos alifáticos dispersables en agua sobre la base de diisocianato de hexametileno, DESMODUR N3400, DESMODUR N3600, DESMODUR N3700 y DESMODUR N3900, que son poliisocianatos alifáticos polifuncionales de baja viscosidad sobre la base de diisocianato de hexametileno, y DESMODUR 3600 y DESMODUR N100, que son poliisocianatos alifáticos sobre la base de diisocianato de hexametileno, cada uno de los cuales son adquiribles de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA.

Según otra variante preferida de la presente invención, los poliisocianatos alifáticos lineales o ramificados son o se seleccionan del grupo que consiste en diisocianato de pentametileno (PDI, como Stabio D-370N o D-376N de Mitsui Chemicals Inc., Japón), diisocianato de hexametileno (HDI), triisocianato de lisina éster etílico, diisocianato de lisina y éster etílico y derivados de los mismos, preferiblemente donde cada uno de los derivados comprende más de un grupo isocianato y opcionalmente comprende además uno o varios grupos seleccionados del grupo que consiste en biuret, isocianurato, aducto de uretdiona, iminoxadiazindiona y trimetilolpropano y/o donde el o los poliisocianatos alifáticos cíclicos se seleccionan del grupo que consiste en diisocianato de isoforona (IPDI), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI, tal como Takenate) o es 600 de Mitsui Chemicals Inc., Japón, 1,2-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianato-metil)ciclohexano, metilenbis(ciclohexil isocianato) (H12MDI) y derivados de los mismos, preferentemente donde cada uno de los derivados comprenden más de un grupo isocianato y opcionalmente comprenden además uno o varios grupos seleccionados del grupo que consiste en biuret, isocianurato, uretdiona, iminoxadiazindión y aducto de trimetilolpropano (tal como aducto de TMP) de H6XDI, en particular Takenate D-120N de Mitsui Chemicals Inc., Japón).

Se prefieren especialmente los poliisocianatos alifáticos que se obtienen a partir de materias primas renovables, como el PDI (Stabio D-370N o D-376N de Mitsui Chemicals Inc., Japón). Se comprobó que dichos poliisocianatos alifáticos obtenidos a partir de materias primas renovables no afectan a la calidad/propiedades de las cápsulas de núcleo-cáscara.

Otros poliisocianatos adecuados adquiribles en el mercado son LUPRANAT M20 (BASF), donde la media n es de 0,7; PA PI 27 (Dow Chemical), donde la media n es de 0,7; MONDUR MR (Bayer), donde la media n es de 0,8; MONDUR MR Light (Bayer) con una media n de 0,8; MONDUR 489 (Bayer), donde la media n es de 1,0; poli-[(isocianato de fenilo)-co-formaldehído (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI), otros monómeros de isocianato como DESMODUR N3200 (Bayer) y TAKENATE D1 10-N (Mitsui Chemicals Corporation, Rye Brook, NY). Otros poliisocianatos representativos son los poliisocianatos etiquetados TAKENATE D-1 10N (Mitsui), DESMODUR L75 (Bayer) y DESMODUR IL (Bayer)

En una variante preferida, el poliisocianato que se utiliza en la producción de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la presente invención se emplea como único componente poliisocianato, es decir, sin la mezcla de otro componente poliisocianato diferente del mismo.

Ejemplos de poliisocianatos monoméricos que pueden utilizarse según la invención y que contienen al menos dos grupos poliisocianato son:

Diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisotiocianato de etileno, diisotiocianato de tetrametileno, diisotiocianato de hexametileno, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, mezclas de diisocianato de 1,3-fenileno y diisocianato de 1,4-fenileno, diisotiocianato de p-fenileno, 1,4-diisotiocianato de xilileno, 2,4-diisocianato de toluileno, diisocianato de 2,6-tolileno, mezclas de diisocianato de 2,4-tolulileno y diisocianato de 2,6-tolulileno, 1,4-diisocianato de xilileno, 1,3-diisocianato de xilileno y mezclas de 1,4-diisocianato de xilileno, diisocianato y 1,3-diisocianato de xilileno, diisocianato de 2,4-hexahidrotolulileno, diisocianato de 2,6-hexahidrotolulileno, mezclas de diisocianato de 2,4-hexahidrotolulileno y diisocianato de 2,6-hexahidrotolulileno,

diisocianato de hexahidro-1,3-fenileno, hexahidro- Diisocianato de 1,4-fenileno, mezclas de diisocianato de hexahidro-1,4-fenileno y diisocianato de hexahidro-1,4-fenileno, 1,3-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianato de 1,3,5-trimetilbenceno, 2,4-diisocianato de 1,3,5-trisopropilbenceno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilpropano, 1,4-diisocianato de naftileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4',4''-triisocianato de trifenilmetano, 2,4,6-triisocianato de toluileno, 2,2',5,5'-tetraisocianato de dimetildifenilmetano o mezclas de los compuestos antes mencionados.

Como compuestos polimerizables que presentan al menos dos grupos poliisocianato preferentemente se prefieren los diisocianatos y poliisocianatos producidos industrialmente, por ejemplo, el TDI: diisocianato de toluileno (mezcla isomérica de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno en una proporción de 80:20), HDI: diisocianato de hexametileno (1,6), IPDI: diisocianato de isoforona o DMDI: 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

Otros compuestos de poliisocianato monoméricos especialmente preferidos son: diisocianatos tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1, 10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1-poliisocianato-3,3,5-trimetil-5-poliisocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 2,4- y 2,6 - diisocianatometilciclohexano y mezclas de los mismos. En principio, también se pueden utilizar poliisocianatos aromáticos, por ejemplo, diisocianatos de toluileno o 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

Otros ejemplos específicos de diisocianatos comprenden, por ejemplo, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXD1), diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de di- y tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, los isómeros de diisocianato de toluileno (TDI), eventualmente en mezcla, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5, 5-trimetilciclohexano, diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano (HDI), diisocianato de didiciclohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, ester bisisocianatometilo de ácido ftálico, también poliisocianatos con átomos de halógeno reactivos como, 1-clorometilfenil-2, 4-diisocianato-1,2-br 3,3-bisclorometilo- éter - diisocianato de 4,4' difenilo.

Sorprendentemente, se ha mostrado que, en particular, el uso de diisocianatos alifáticos de cadena más larga con seis, siete, ocho, nueve, diez o incluso más átomos de carbono conduce a la formación de envoltantes de cápsula o paredes de cápsula más estables.

En una forma de realización especialmente preferida, la fase no acuosa interna comprende una mezcla de dos o varios poliisocianatos polimerizables diferentes, por ejemplo, poliisocianatos con diferente longitud de cadena, que pueden configurar polímeros mixtos.

En el procedimiento según la invención también se pueden utilizar proporcionalmente derivados de poliisocianatos, que se pueden representar modificando los diisocianatos mencionados anteriormente o sus mezclas según procedimientos conocidos y que contienen, por ejemplo, grupos uretdiona, uretano, isocianurato, biuret y/o alofanato.

Se prefiere muy especialmente una combinación de al menos dos poliisocianatos diferentes, preferentemente alifáticos, o una combinación de al menos un poliisocianato alifático y al menos un poliisocianato aromático.

En una combinación de este tipo se aprovecha la diferente velocidad de reacción de los poliisocianatos: Los poliisocianatos aromáticos reaccionan mucho más rápido que los poliisocianatos alifáticos y en el caso de los poliisocianatos alifáticos de cadena corta, es decir, poliisocianatos alifáticos con de uno a cinco átomos de carbono, preferentemente de tres a cinco átomos de carbono, la velocidad de reacción es mayor en comparación con los análogos de cadena más larga.

Por lo tanto, en otro perfeccionamiento preferido de la invención, los diferentes poliisocianatos alifáticos y/o aromáticos también presentan diferentes longitudes de cadena. En este contexto, los poliisocianatos de cadena más larga presentan preferentemente seis, siete, ocho, nueve, diez, once, doce, trece, catorce, 20, veinticinco o más átomos de carbono, pero de manera aún más preferida presentan de seis a doce átomos de carbono y de manera especialmente preferida de seis a ocho átomos de carbono. Por poliisocianatos de cadena más corta se deben entender poliisocianatos con de uno a cinco átomos de carbono y preferentemente poliisocianatos con de tres a cinco átomos de carbono.

Según la invención, se prefiere una combinación de un poliisocianato alifático de cadena corta (C1, C2, C3, C4, C5) y un poliisocianato alifático de cadena larga (C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C20, C25 o más) o una combinación de un poliisocianato alifático de cadena corta (C1, C2, C3, C4, C5) (C1, C2, C3, C4, C5) con un poliisocianato aromático de cadena larga (C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C20, C25 o más) o una combinación de un poliisocianato alifático de cadena larga (C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C20, C25 o más) (C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C20, C25 o más) con un poliisocianato aromático de cadena corta.

En este contexto se prefiere especialmente el uso de una mezcla de diferentes poliisocianatos alifáticos con dos o varios grupos isocianato con longitudes de cadena de uno a doce átomos de carbono en la cadena, preferiblemente de tres a ocho átomos de carbono y de manera especialmente preferida de cuatro a siete átomos de carbono, para la producción de las microcápsulas biodegradables según la invención.

En este contexto, los poliisocianatos alifáticos son particularmente preferibles debido a su relación química con sistemas de base biológica. Así, por ejemplo, tanto la lisina como el 1,5-diisocianopentano presentan el mismo producto de degradación, el 1,5-diaminopentano, por lo que son especialmente adecuados para su uso en la producción de microcápsulas biodegradables y de base biológica, teniendo en cuenta los aspectos medioambientales.

Las realizaciones primarias comprenden mezclas de diisocianatos de cadena más larga y de cadena más corta en cualquier proporción de mezcla. De manera preferida, la proporción de mezcla de diisocianatos de cadena más larga a diisocianatos de cadena más corta se encuentra en un rango de 4:1 a 1:4 y especialmente preferido de 2:1 a 1:2.

Ejemplos de mezclas específicas preferidas de al menos un poliisocianato alifático y de al menos un poliisocianato aromático son una mezcla de un biuret de diisocianato de hexametileno con un aducto de trimetilol de diisocianato de xilileno, una mezcla de un biuret de diisocianato de hexametileno con un poliisocianato de diisocianato o una mezcla de un biuret de diisocianato de hexametileno con un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de tolueno.

Según la invención, se prefiere aún más si en la combinación descrita anteriormente de un poliisocianato alifático de cadena corta y un poliisocianato alifático de cadena larga o en la combinación de un poliisocianato alifático de cadena corta y un poliisocianato aromático de cadena larga o en la combinación de un poliisocianato alifático de cadena larga con un poliisocianato aromático de cadena corta, los poliisocianatos están presentes en una mezcla de forma monomérica u oligomérica o polimérica.

De ello resultan preferentemente las siguientes combinaciones para su uso en el procedimiento según la invención:

- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero) y poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero);
- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero) y poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero o polímero);
- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero) y poliisocianato aromático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero);
- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero) y poliisocianato aromático de cadena larga (monómero u oligómero o polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero o polímero) y poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero o polímero) y poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero o polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero o polímero) y poliisocianato aromático de cadena corta (monómero u oligómero o polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero) y poliisocianato aromático de cadena larga (oligómero o polímero);

con las definiciones de cadena corta y cadena larga descritas anteriormente.

Se pudo observar que la elección de al menos dos poliisocianatos alifáticos de diferente longitud de cadena y diferente grado de polimerización o la elección de mezclas de poliisocianatos alifáticos y aromáticos debido a la diferente velocidad de reacción de los componentes de poliisocianato, disociaciones y estructuras de reticulación conducen a una ganancia significativa en estabilidad y rendimiento (liberación de fragancia en el caso de cápsulas de fragancia).

Con las combinaciones de poliisocianato o mezclas de poliisocianato mencionadas anteriormente a partir de dos poliisocianatos alifáticos diferentes o uno alifático y uno aromático se pueden producir reticulaciones especialmente estables y mejores, es decir, más densamente ramificadas, dentro de la envoltura de la cápsula.

Así, con el procedimiento descrito en el presente documento se pueden preparar microcápsulas de rendimiento (liberación de fragancia) que se preparan a partir de una mezcla de un poliisocianato alifático y aromático o a partir de una mezcla de dos poliisocianatos alifáticos diferentes. Estas microcápsulas son muy estables y se caracterizan por sus excelentes propiedades de almacenamiento de fragancias, lo que a su vez se refleja en un mejor rendimiento (liberación de fragancia) de las cápsulas, por ejemplo, en el campo de la encapsulación de fragancias.

El uso de dos poliisocianatos diferentes da como resultado microcápsulas que superan una vez más la estabilidad de las microcápsulas de sistemas de poliisocianato único, como se ilustra en los siguientes ejemplos de realización.

La microcápsula de una mezcla de poliisocianato alifático-alifático es tan buena como una microcápsula de una mezcla

de poliisocianato alifático-aromático, como se ilustra en los siguientes ejemplos de realización. Por lo tanto, en principio en la presente invención es preferible la combinación de al menos dos poliisocianatos polimerizables diferentes (preferentemente alifáticos y/o aromáticos).

- 5 El contenido de poliisocianato para la producción de la microcápsula según la invención es de 0,1 a 10,0 % en peso, preferentemente de 0,5 a 3,0 % en peso, con respecto al peso total de la fase no acuosa interna.

La proporción del componente de poliisocianato con respecto a la fase no acuosa interna asciende preferentemente a entre 1:50 y 1:20, aún más preferiblemente entre 1:40 y 1:30.

- 10 Debido a la pequeña proporción del componente de poliisocianato, según la presente invención es posible producir microcápsulas de poliurea/poliuretano, donde la proporción absoluta de poliisocianato es solo una 1/50 de toda la cápsula, que comprende al menos un agente activo lipófilo a encapsular. Así, con el procedimiento según la invención se pueden producir microcápsulas de poliurea/poliuretano que presentan una proporción de poliisocianato de solo el
15 0,6 % en peso, con respecto al peso total de la pared de cápsula. Preferentemente, la proporción de poliisocianato es de aproximadamente el 1,8 % en peso de la pared de cápsula. A pesar del bajo contenido de poliisocianato, las microcápsulas según la invención se caracterizan sin embargo por una alta estabilidad.

- 20 En la etapa (a1) del procedimiento según la invención para la producción de las microcápsulas se disuelve en primer lugar el al menos un poliisocianato polimerizable, que comprende al menos dos o varios grupos isocianato funcionales, junto con al menos uno o varios agentes activos a encapsular, esencialmente en un disolvente inerte, no acuoso o una mezcla de disolventes de disolventes inertes, no acuosos. Por "esencialmente disuelto" se entiende que al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, aún más preferiblemente el 99,9 % en peso, de los componentes mencionados anteriormente se disuelven en el disolvente o en la mezcla de disolventes para poder
25 utilizarlos en el presente procedimiento. Más preferiblemente, el al menos un poliisocianato y el al menos un agente activo a encapsular están disueltos completamente en el disolvente o en la mezcla de disolventes. Si un disolvente no garantiza una solubilidad suficiente de los isocianatos, existe la posibilidad de superar esta desventaja mediante el uso de promotores de solubilidad adecuados.

- 30 Los disolventes preferidos para la fase no acuosa interna no son miscibles con agua y no reaccionan con el (los) componente(s) de isocianato o el (los) componente(s) de agente activo y presentan poco o ningún olor en las cantidades utilizadas.

- La expresión «disolvente» en relación con la presente invención comprende todo tipo de cuerpos o componentes de
35 aceite, en particular aceites vegetales tales como, por ejemplo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva y similares, aceites vegetales modificados, por ejemplo, aceite de girasol o aceite de soja alcoxilado, (tri) glicéridos sintéticos tales como, por ejemplo, mezclas técnicas de mono-, di- y triglicéridos de ácidos grasos C6 a C22, ésteres alquílicos de ácidos grasos, por ejemplo, ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales (Agnique® ME 18 RD-F, Agnique® ME 18 SD-F, Agnique® ME 12C-F, Agnique® ME1270), ésteres alquílicos de ácidos grasos a base
40 de estos ácidos grasos C6 a C22, aceites minerales y sus mezclas. Ejemplos de disolventes lipófilos adecuados y preferidos son: Alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos con 6 a 18, preferentemente 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos lineales C6 a C22 con alcoholes o ésteres grasos lineales o ramificados C6 a C22 de ácidos carboxílicos ramificados C6 a C13 con alcoholes grasos lineales o ramificados C6 a C22; tal como, por ejemplo, miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo,
45 behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, estearato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, miristato de oleilo, palmitato de oleilo, estearato de oleilo, isoestearato de oleilo, oleato de oleilo,
50 oleilo, behenato de oleilo, erucato de oleilo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo.

- También son adecuados los ésteres de ácidos grasos lineales C6 a C22 con alcoholes ramificados, en particular 2-
55 etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C18 a C38 con ácidos grasos lineales o ramificados C6 a C22, en particular dioctilalato, ésteres de ácidos grasos lineales o ramificados con alcoholes polivalentes (como, por ejemplo, propilenglicol, dimetol o trimetol) y/o alcoholes de Guebert, triglicéridos a base de ácidos grasos C6 a C10, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos de ácidos grasos C6 a C18, ésteres de alcoholes grasos C6 a C22 y/o alcoholes de Guebert con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos
60 dicarboxílicos C2 a C12 con alcoholes lineales o ramificados con 1 a 22 átomos de carbono o polioles con 2 a 10 átomos de carbono o polioles con 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcohol graso lineales o ramificados C6 a C22, tal como, por ejemplo, carbonato de dicaprililo (Cetiol® CC); carbonatos de Guerbet, a base de alcoholes grasos con 6 a 18, preferentemente 8 a 10 átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes lineales o ramificados C6 a C22, éteres dialquílicos
65 lineales o ramificados, simétricos o asimétricos con 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tal como, por ejemplo, éter de dicaprililo, productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de

silicona (ciclometonas, cualidades de siliconametica, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tal como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos y/o aceites minerales.

Los disolventes preferidos también son en particular ésteres de ácidos grasos lineales C6 a C22 con alcoholes ramificados, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C18 a C38 con alcoholes grasos lineales o ramificados C6 a C22, alcoholes grasos lineales o ramificados C6 a C22, en particular malatos de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales o ramificados con alcoholes polivalentes, tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdol o trimertriol y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos a base de ácidos grasos C6 a C10, mezclas líquidas de mono/di/triglicéridos a base de ácidos grasos C6 a C18, ésteres de alcoholes grasos C6 a C22 y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C2 a C12 con alcoholes lineales o ramificados con 1 a 22 átomos de carbono o polioles con 2 a 10 átomos de carbono y 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos lineales y ramificados C6 a C22, tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprililo (Cetiol TM CC), carbonatos de Guerbet a base de alcoholes grasos con 6 a 18, preferentemente 8 a 10 átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes lineales o ramificados C6 a C22, éteres diaquílicos lineales o ramificados, simétricos o asimétricos, con 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tal como, por ejemplo, éteres dicaprilílicos (Cetiol TM OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometonas, tipos siliciometicona, etc.) y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos.

Además, los hidrocarburos líquidos lineales y/o ramificados y/o saturados o insaturados o cualquier mezcla deseada de los mismos se pueden utilizar como disolventes en el marco de la presente invención. Estos pueden ser, por ejemplo, alcanos con 4 a 22, preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono, o cualquier mezcla de los mismos.

Como disolventes inertes para la fase no acuosa interna son adecuados de forma especialmente ventajosa hidrocarburos alquiloaromáticos tales como, por ejemplo, diisopropilnaftaleno o bifenilos sustituidos, difenil clorado, parafinas, parafina clorada, aceites vegetales naturales tales como, por ejemplo, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de palma, fosfato de tricresilo, aceite de silicona, ftalatos de dialquilo, adipatos de dialquilo, terfenil parcialmente hidrogenado, bifenil alquilado, naftaleno alquilado, éter diaril, éter arilalquilo y benceno alquilado superior, benzoato de bencilo, miristato de isopropilo y cualquier mezcla de estos disolventes hidrófobos y mezclas de uno o varios de estos disolventes hidrófobos con queroseno, parafinas y/o isoparafinas. Preferiblemente, los aceites vegetales como el aceite de girasol, triglicéridos, benzoato de bencilo o miristato de isopropilo se utilizan como disolventes para proporcionar la fase no acuosa interna.

Los disolventes mencionados anteriormente se utilizan en el procedimiento según la invención, ya sea individualmente o como una mezcla de dos o varios disolventes.

En una variante alternativa y preferida del procedimiento según la invención, el al menos un poliisocianato se disuelve directamente en una solución del al menos un agente activo, preferentemente una o varias sustancia aromática o aromatizante/sustancias aromáticas o aromatizante o un aceite de perfume, de modo que esencialmente no está presente ningún disolvente, como se describió anteriormente, en el núcleo de la microcápsula según la invención. La evitación de un disolvente en el núcleo de microcápsula es ventajosa en este sentido para reducir los costes de producción y tener en cuenta aspectos medioambientales.

Las sustancias aromáticas o aromatizantes se disuelven en particular en tales disolventes, que se utilizan habitualmente en la industria de perfumes o aromatizantes. El disolvente no es preferentemente ningún alcohol, ya que los alcoholes reaccionan con los isocianatos. Ejemplos de disolventes adecuados son ftaloato de dietilo, miristato de isopropilo, Abalyn® (resinas de colofonia disponibles de Eastman), benzoato de bencilo, citrato de etilo, limoneno u otros terpenos o isoparafinas. Preferentemente, el disolvente es muy hidrófobo. Preferiblemente, la solución de fragancia o aromatizante contiene menos de un 30 % de disolvente. Más preferiblemente, la solución de fragancia o aromatizante comprende menos del 20 % y más preferiblemente menos del 10 % de disolvente, siendo todos estos porcentajes definidos por el peso en relación con el peso total de la solución de fragancia o aromatizante. La fragancia o aroma es lo más preferiblemente esencialmente libre de disolventes.

Como agente activo a encapsular o como material de núcleo para la producción de las microcápsulas según la invención entra en consideración en principio cualquier material que sea adecuado para la inclusión en microcápsulas. Los materiales a encapsular son líquidos o sólidos lipófilos, insolubles en agua o no miscibles con agua, así como suspensiones. Por lo tanto, se garantiza que el agente activo a encapsular se encuentre en la fase no acuosa interna durante la producción de la microcápsula según la invención y no se mezcle con la fase acuosa externa, ya que de lo contrario no se forma ninguna emulsión y no se puede realizar ninguna deposición del material de pared de cápsula sobre la superficie de gotita. Esto conduce a que en la posterior emulsión y reticulación de los componentes de pared de cápsula del agente activo lipófilo se encierre completamente dentro de la microcápsula como material de núcleo. La fase no acuosa interna así formada se caracteriza por su carácter orgánico hidrófobo y oleoso.

En una variante especialmente preferida de la presente invención, el al menos un agente activo lipófilo o hidrófobo es en particular una sustancia aromática o aromatizante lipófila o hidrófoba o un aceite de perfume o aroma lipófilo o hidrófobo (mezcla de sustancias aromáticas o aromatizantes), un agente de refrigeración, un TRPV1 o un modulador

de TRPV3, una sustancia que provoca un sabor picante o una sensación de calor o calor en la piel o las membranas mucosas o una sensación de hormigueo en la boca o garganta o un agente activo con efecto punzante o penetrante o astringente, un pesticida, un biocida, un insecticida, una sustancia del grupo de los repelentes, un aditivo alimentario, un agente activo cosmético, un agente activo farmacéutico, un colorante, un precursor de colorante, una pintura fluorescente, una sustancia agroquímica, un abrillantador óptico, un disolvente, una cera, un aceite de silicona, un lubricante, sustancias para un recubrimiento de impresión para papel o una mezcla de dos o varios de los agentes activos antes mencionados.

En una variante preferida de la presente invención se tienen en cuenta como agentes activos lipófilos en particular fragancias o mezclas de fragancias lipófilas a partir de dos o varias fragancias (aceites de perfume) o sustancias aromatizantes o mezclas de sustancias aromatizantes a partir de dos o varias sustancias aromatizantes (aromas) o también principios biogénicos.

Es particularmente preferible que el núcleo comprenda una o varias fragancia(s) o aroma(s) que se seleccionan del grupo que consiste en: extractos de materias primas naturales y también fracciones de las mismas o componentes aislados; fragancias individuales de un grupo de hidrocarburos; alcoholes alifáticos; aldehídos y acetales alifáticos; cetonas y oximas alifáticas; compuestos alifáticos que contienen azufre; nitrilos alifáticos; ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos; formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos y 3-metil-2-butenos de alcoholes terpénicos acíclicos; terpenaldehídos y cetonas acíclicos, así como sus dimetil- y dietilacetilenos; formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalatos, pentanoatos, hexanoatos y 3-metil-2-butenos de alcoholes terpénicos cíclicos; aldehídos terpénicos y cetonas cíclicos; alcoholes cíclicos; éteres cíclicos y cicloalifáticos; cetonas cíclicas y macrocíclicas; aldehídos cicloalifáticos; cetonas cicloalifáticas; ésteres de alcoholes cíclicos; ésteres de alcoholes cicloalifáticos; ésteres de ácidos carboxílicos cicloalifáticos; hidrocarburos aromáticos; alcoholes aralifáticos; ésteres de alcoholes aralifáticos y ácidos carboxílicos alifáticos; éteres aralifáticos; aldehídos aromáticos y aralifáticos; cetonas aromáticas y aralifáticas; ácidos carboxílicos aromáticos y aralifáticos y sus ésteres; compuestos aromáticos que contienen nitrógeno; éteres fenílicos y ésteres fenílicos; compuestos heterocíclicos; lactonas; y mezclas de los agentes activos antes mencionados, siendo la cáscara completa o esencialmente impermeable frente a la o las fragancias.

Las fragancias y los aromas adecuados para la producción de las cápsulas según la invención se describen preferiblemente, por ejemplo, en «Riechstoffe [Fragrances]», en Steffen Arctander, en «Perfume and Flavor Chemicals», Eigenverlag, Montclair, N.J. 1969; H. Surburg, J. Panten, en «Common Fragrance and Flavor Materials», quinta edición, Wiley-VCH, Weinheim 2006.

Preferentemente, las microcápsulas según la invención presentan un material de núcleo en forma de una sola fragancia hidrófoba o bien de una sola sustancia aromatizante, comprendiendo el material de núcleo al menos una sola fragancia o bien una sola sustancia aromatizante, seleccionada de uno o varios de los siguientes grupos:

- hidrocarburos, tales como, por ejemplo, 3-careno; alfa-pineno; beta-pineno; alfa-terpineno; gamma-terpineno; p-cimol; bisaboleno; canfeno; cariofileno; cedreno; farneseno; limoneno; longifoleno; mirceno; ocimeno; valenceno; (E, Z)-1,3,5-undecatrieno; estireno; difenilmetano;
- alcoholes alifáticos, tales como, por ejemplo, hexanol; octanol; 3-octanol; 2,6-dimetilheptanol; 2-metilheptanol, 2-metiloctanol; (E)-2-hexenol; (E)- y (Z)-3-hexenol; 1-octen-3-ol; mezcla de 3,4,5,6,6-pentametil-3,4-hepten-2-ol y 3,5,6,6-tetrametil-4-metileneheptan-2-ol; (E, Z)-2,6-nonadienol; 3,7-dimetil-7-metoxioctan-2-ol; 9-decenol; 10-undecenol; 4-metil-3-decen-5-ol;
- aldehídos alifáticos y sus acetales, tal como, por ejemplo, hexanal; heptanal; octanal; nonanal; decanal; undecanal; dodecanal; tridecanal; 2-metiloctanal; 2-metilnonanal; (E)-2-hexenal; (Z)-4-heptenal; 2,6-dimetil-5-heptenal; 10-undecenal; (E)-4-decenal; 2-dodecenal; 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal; heptanaldietilacetel; 1,1-Dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexeno; citroneliloxiacetaldehído; 1-(1-metoxipropoxi) - (E/Z)-3-hexeno;
- cetonas alifáticas y sus oximas, tales como, por ejemplo, 2-heptanona; 2-octanona; 3-octanona; 2-nonanona; 5-metil-3-heptanona; 5-metil-3-heptanoxima; 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona; 6-metil-5-hepten-2-ona;
- compuestos alifáticos que contienen azufre, tales como, por ejemplo, 3-metiltiohexanol; acetato de 3-metiltiohexilo; 3-mercaptohexanol; acetato de 3-mercaptohexilo; butirato de 3-mercaptohexilo; acetato de 3-acetiltiohexilo; 1-menteno-8-tiol;
- nitrilos alifáticos, tales como, por ejemplo, nitrilo de ácido 2-nonenoico; nitrilo de ácido 2-tridecenoico; nitrilo de ácido 2,12-tridecenoico; nitrilo de ácido 3,7-dimetil-2,6-octadienoico; nitrilo de ácido 3,7-dimetil-6-octenoico;
- ácidos carboxílicos alifáticos y sus ésteres, tales como, por ejemplo, formiato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetoacetato de etilo; acetato de isoamilo; acetato de hexilo; acetato de 3,5,5-trimetilhexilo; acetato de 3-metil-2-butenilo; acetato de (E)-2-hexenilo; acetato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetato de octilo; acetato de 3-octilo; acetato de 1-octen-3-ilo; butirato de etilo; butirato de butilo; butirato de isoamilo; butirato de hexilo; butirato de (E)- y (Z)-3-hexeniliso; crotonato de hexilo; isovalianato de etilo; 2-metilpentanoato de etilo; hexanoato de etilo; hexanoato de alilo; heptanoato de etilo; heptanoato de alilo; octanoato de etilo; (E,Z)-2,4-decadienoato de etilo; en particular 2-trans-4-cis-decadienoato de etilo; 2-octinato de metilo; 2-noninato de metilo; 2-isoamiloxiacetato de alilo; 3,7-dimetil-2,6-octadienoato de metilo; 4-metil-2-pentilcrotonato;
- alcoholes terpénicos acíclicos, tales como, por ejemplo, citronelol; geraniol; nerol; linalol; lavandulol; nerolidol; farnesol; tetrahidrolinalol; tetrahidrogeraniol; 2,6-dimetil-7-octen-2-ol; 2,6-dimetiloctan-2-ol; 2-metil-6-metilen-7-octen-

- 2-ol; 2,6-dimetil-5,7-octadien-2-ol; 2,6-dimetil-3,5-octadien-2-ol; 3,7-dimetil-4,6-octadien-3-ol; 3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol; 2,6-dimetil-2,5,7-octatrien-1-ol; así como sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinato o 3-metil-2-butenos; 5
- aldehídos y cetonas terpénicos acíclicos, tales como, por ejemplo, geranial; neral; citronelal; 7-hidroxi-3,7-dimetil-2-octanal; 7-metoxi-3,7-dimetil-2-octanal; 2,6,10-trimetil-9-undecenal; geranilacetona; así como los dimetil- y dietilacetales de geranial, neral, 7-hidroxi-3,7-dimetil-2-octanal; en particular, los dimetil- y dietilacetales de geranial, neral y 7-hidroxi-3,7-dimetil-2-octanal;
 - alcoholes terpénicos cíclicos, tales como, por ejemplo, mentol; isopulegol; alfa-terpineol; terpinenol-4; mentan-8-ol; mentan-1-ol; mentan-7-ol; borneol; isoborneol; óxido de linalool; nopol; cedrol; ambrinol; vetiverol; guajol; así como 10 sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos o 3-metil-2-butenos;
 - aldehídos y cetonas terpénicos cíclicos, tales como, por ejemplo, mentona; isomentona; 8-mercaptopentan-3-ona; carvona; alcanfor; fenconal; alfa-ionona; beta-ionona; alfa-n-metilionona; beta-n-metilionona; alfa-isometilionona; beta-isometilionona; alfa-irona; beta-irona; alfa-damascenona; beta-damascenona; gamma-damascenona; delta-damascenona; gamma damascenona; 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ol; 2-etil-4-(2,3-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ol; 1,1,5,5-tetrametil-2H-2,4a-metanonaftalen-8(5H)-ona; 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal; 15 nootcatona; dihidronootcatona; 4,6,8-metgastigmatrien-3-ona; alfa-sinensal; beta-sinensal; aceite madera de cedro acetilado (metilcedrilcetona);
 - alcoholes cíclicos, tales como, por ejemplo, 4-terc-butilciclohexanol; 3,3,5-trimetilciclohexanol; 3-isocamfilociclohexanol; 2,6,9-trimetil- (Z2,Z5,E9) ciclododecatrien-1-ol; 2-isobutil-4-metiltetrahidro-2H-piran-4-ol; del grupo de 20 alcoholes cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 3,3,3-trimetilciclohexilmetanol; 2-metil-4- (2,2,3-trimetil-3-ciclohexen-1-il) butanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ol; 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-pentan-2-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-4-penten-2-ol; 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol;
 - éteres cíclicos y cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, cineol; cedrilmetiléter; ciclododecilmetiléter; 1,1-dimetoxyciclododecano; (etoximetoxi)ciclododecano; alfa-cedrenepóxido; 3a,6,6, 9a-tetrametildodecahidronaftol[2,1-b]furano; 3a-etil-6,6, 9a-trimetil-dodecahidronaftol [2,1-b]furano; 1,5,9-trimetil-13-oxabi-ciclo [10.1.0]trideca-4,8-dieno; 25 óxido de rosas; 2-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-5-metil-5-(1-metilpropil)-1,3-dioxano;
 - cetonas cíclicas y macrocíclicas, tales como 4-terc-butilciclohexanona; 2,2,5-trimetil-5-pentilciclohexanona; 2-heptilciclohexanona; 2-pentilciclohexanona; 2-hidroxi-3-metil-2-ciclohexen-1-ona; 3-metil- cis-2-penten-1-il-2-ciclohexen-1-ona; 3-metil-2-pentil-2-ciclohexen-1-ona; 3-metil-4-ciclohexadecanona; 3-metil-5-ciclohexadecanona; 3-metil-ciclohexadecanona; 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona; 4-terc-pentilciclohexanona; 5-ciclohexadecanona; 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona; 8-ciclohexadecanona; 7-ciclohexadecanona; 35 (7/8)-ciclohexadecanona; 9-cicloheptadecanona; ciclohexadecanona; ciclohexadecanona;
 - aldehídos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído; 2-metil-4-(2,2,6-trimetilciclohexen-1-il)-2-butenal; 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexencarbaldehído; 4-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexencarbaldehído;
 - cetonas cicloalifáticas, tales como, por ejemplo, 1-(3,3-dimetilciclohexil)-4-penten-1-ona; 2,2-dimetil-1- (2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-propanona; 1-(5,5-dimetil-2-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; 2,3,8,8-tetrametil- 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenilmetilcetona; metil-2,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrienilcetona; terc-butil-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il) cetona;
 - ésteres de alcoholes cíclicos, tales como, por ejemplo, acetato de 2-terc-butilciclohexilo; acetato de 4-terc-butilciclohexilo; acetato de 2-terc-pentilciclohexilo; acetato de 4-terc-pentilciclohexilo; acetato de 3,3,5-trimetilciclohexilo; acetato de decahidro-2-naftilo; crotonato de 2-ciclohexilciclohexilo; acetato de 3-pentiltetrahidro-2H-piran-4-ilo; acetato de decahidro-2,5,5,8a-tetrametil-2-naftilo; acetato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5- o -6-indenilo; propionato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5- o -6-indenilo; isobutirato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5- o 6-indenilo; acetato de 4,7-metanooctahidro-5- o -6-indenilo;
 - ésteres de alcoholes cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, crotonato de 1-ciclohexilmetil;
 - ésteres de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, propionato de alil-3-ciclohexilo; oxiacetato de alilciclohexilo; dihidrojasmonato de cis- y trans-metilo; jasmonato de cis- y trans-metilo; 2-hexil-3-oxociclohexanocarboxilato de metilo; 2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexencarboxilato de etilo; 2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexencarboxilato de etilo; 2-metil-1,3-dioxolano-2-acetato de etilo;
 - hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, estireno y difenilmetano;
 - alcoholes aralifáticos, tales como, por ejemplo, alcohol bencílico; alcohol 1-feniletilo; alcohol 2-feniletilo; 3-fenilpropanol; 2-fenilpropanol; 2-fenoxietanol; 2,2-dimetil-3-fenilpropanol; 2,2-dimetil-3-(3-metilfenil) propanol; alcohol 1,1-dimetil-2-feniletilo; 1,1-dimetil-3-fenilpropanol; 1-etil-1-metil-3-fenilpropanol; 2-metil-5-fenilpentanol; 3-metil-5-fenilpentanol; 3-fenil-2-propen-1-ol; 4-metoxibencilalcohol; 1- (4-isopropilfenil) etanol;
 - ésteres de alcoholes aralifáticos y ácidos carboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, acetato de bencilo; propionato de bencilo; isobutirato de bencilo; isovalerianato de bencilo; acetato de 2-feniletilo; propionato de 2-feniletilo; isobutirato de 2-feniletilo; isovalerianato de 2-feniletilo; acetato de 1-feniletilo; acetato de α -triclorometilbencilo; etilacetato de α , α -dimetilfenilo; etilbutirato de α , α - dimetilfenilo; acetato de cinamilo; isobutirato de 2-fenoxietilo; acetato de 4-metoxibencilo;
 - éteres aralifáticos, tales como, por ejemplo, 2-feniletilmetiléter; 2-feniletilisoamiléter; 2-feniletil-1-etoxietiléter; 65 fenilacetaldéhid-dimetilacetil; fenilacetaldéhid-dietilacetil; hidratropaaldehído-dimetilacetil; fenilacetaldéhid-glicerolcetal; 2,4,6-trimetil-4-fenil-1,3-dioxano; 4, 4a ,5,9b-tetrahidroinde- no[1,2-d]-m-dioxina; 4, 4a,5,9b-tetrahidro-

2,4-dimetilindeno[1,2-d]-m-dioxina;

- aldehídos aromáticos y aralifáticos, tales como, por ejemplo, benzaldehído; fenilacetaldéhid; 3-fenilpropanal; hidratropaaldehído; 4-metilbenzaldehído; 4-metilfenilacetaldéhid; 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal; 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal; 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal; 3-(4-terc-butilfenil)propanal; cinamoaldehído; a-butilcinamoaldehído; α-amilcinamoaldehído; α-hexilcinamoaldehído; 3-metil-5-fenilpentanal; 4-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído; 3,4-metilendioxbenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal; 2-metil-3-(4-metilendioxfenil)propanal;

- cetonas aromáticas y aralifáticas, tales como, por ejemplo, la acetofenona; 4-metilacetofenona; 4-metoxiacetofenona; 4-terc-butil-2,6-dimetilacetofenona; 4-fenil-2-butanona; 4-(4-hidroxifenil)-2-butanona; 1-(2-naftalenil) etanona; benzofenona; 1,1,2,3,3,6-hexametil-5-indanilmetilcetona; 6-terc-butil-1,1-dimetil-4-indanilmetilcetona; 1-[2,3-dihidro-1,1,2,6-tetrametil-3-(1-metiletil)-1H-5-indenil]etanona; 5',6',7',8'-tetrahidro-3',5',5',6',8',8'-hexametil-2-acetofenona;

- ácidos carboxílicos aromáticos y aralifáticos y sus ésteres, tales como, por ejemplo, ácido benzoico; ácido fenilacético; benzoato de metilo; benzoato de etilo; benzoato de hexilo; benzoato de bencilo; acetato de metilfenilo; acetato de etilfenilo; acetato de geranilfenilo; fenilacetato de feniletilfenilo; cinamato de metilo; cinamato de etilo; cinamato de feniletilo; cinamato de cinamilo; fenoxiacetato de alilo; salicilato de metilo; salicilato de isoamilo; salicilato de hexilo; salicilato de ciclohexilo; salicilato de cis-3-hexenil; salicilato de bencilo; salicilato de fenilo; benzoato de metil-2,4-dihidroxi-3,6-dimetilo; 3-fenilglicidato de etilo; glicidato de etil-3-metil-3-fenilo;

- compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, tales como, por ejemplo, 2,4,6-trinitro-1,3-dimetil-5-terc-butilbenceno; 3,5-dinitro-2,6-dimetil-4-terc-butilacetofenona; nitrilo de ácido cinámico; nitrilo de ácido 5-fenil-3-metil-2-pentenoico; nitrilo de ácido 5-fenil-3-metilpentanoico; antranilato de metilo; N-metilantranilato de metano; bases de Schiff de antranilato de metilo con 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal o 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído; 6-isopropilquinolina; 6-isobutilquinolina; 6-sec-butilquinolina; indol; escatol; 2-metoxi-3-isopropilpirazina; 2-isobutil-3-metoxipirazina; (4,8-dimetil-3,7-nanadienil)-piridina;

- fenoles, feniléteres y fenilésteres, tales como, por ejemplo, estragol; anetol; eugenol; eugenilmetiléter; isoeugenol; isoeugenilmetiléter; timol; carvacrol; difeniléter; beta-naftimetiléter; beta-naftiletiléter; beta-naftilisobutiléter; 1,4-dimetoxibenceno; acetato de eugenilo; 2-metoxi-4-metilfenol; 2-etoxi-5-(1-prope-nil)fenol; acetato de p-cresilfenilo; del grupo de compuestos heterocíclicos tales como, por ejemplo, 2,5-dimetil-4-hidroxi-2H-furan-3-ona; 2-etil-4-hidroxi-5-metil-2H-furan-3-ona; 3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona; 2-etil-3-hidroxi-4H-piran-4-ona

- lactonas, tales como 1,4-octanoluro; 3-metil-1,4-octanoluro; 1,4-nonanoluro; 1,4-decanoluro; 8-decen-1,4-oluro; 1,4-undecanoluro; 1,4-dodecanoluro; 1,5-decanoluro; 1,5-dodecanoluro; 1,15-pentadecanoluro; cis- y trans-11-pentadecen-1,15-oluro; cis- y trans-12-pentadecen-1,15-oluro; 1,16-hexadecanoluro; 9-hexadeceno-1,16-oluro; 10-oxa-1,16-hexadecanolida; 11-oxa-1,16-hexadecanolida; 12-oxa-1,16-hexadecanoluro; 1,12-dodecanodioato de etileno; 1,13-tridecanodioato de etileno; cumarina; 2,3-dihidrocumarina; octahidrocumarina;

así como los estereoisómeros, enantiómeros, isómeros posicionales, diastereómeros, isómeros cis/trans o epímeros de las sustancias antes mencionadas; y mezclas de las sustancias antes mencionadas.

En otra variante del procedimiento según la invención, como material de núcleo también se pueden encapsular sustancias aromatizantes en forma de un aroma individual, comprendiendo el material de núcleo al menos una sustancia aromatizante individual o mezclas de las mismas como agente activo.

Ejemplos típicos de sustancias aromatizantes o aromas que pueden encapsularse en el sentido de la invención se seleccionan del grupo que consiste en: acetofenona; caproato de alilo; alfa-ionona; beta-ionona; anisaldehído; acetato de anisilo; formiato de anisilo; benzaldehído; benzotiazol; acetato de bencilo; alcohol de bencilo; benzoato de bencilo; beta-ionona; butirato de butilo; caproato de butilo; butilideneftalida; carvona; canfeno; cariofileno; cineol; acetato de cinamilo; citral; citronelol; citronelal; acetato de citronelilo; acetato de ciclohexilo; cimeno; damascona; decalactona; dihidrocumarina; antranilato de dimetilo; antranilato de dimetilo; dodecalactona; acetato de etoxietilo; ácido etilbútrico; butirato de etilo; caprinato de etilo; capronato de etilo; crotonato de etilo; etilfuraneol; etil guayacol; isobutirato de etilo; isovalerianato de etilo; lactato de etilo; metilbutirato de metilo; propionato de etilo; eucaliptol; eugenol; heptilato de etilo; 4-(p-Hhidroxifenil)-2-butanona; gamma-decalactona; geraniol; acetato de geraniol; acetato de geraniol; aldehído de pomelo; dihidrojasmonato de metilo (por ejemplo, Hedion®); heliotropina; 2-heptanona; 3-heptanona; 4-heptanona; trans-2-heptenal; cis-4-heptenal; trans-2-hexenal; cis-3-hexenol; ácido trans-2-hexenoico; ácido trans-3-hexenoico; acetato de cis-2-hexenilo; acetato de cis-3-hexenilo; capronato de cis-3-hexenilo; capronato de trans-2-hexenilo; formiato de cis-3-hexenilo; acetato de cis-2-hexilo; acetato de cis-3-hexilo; acetato de trans-2-hexilo; formiato de cis-3-hexilo; para-hidroxibencilacetona; alcohol isoamílico; isovalerianato de isoamilo; butirato de isobutilo; isobutiraldehído; isoeugenilmetiléter; isopropilmetiltiazol; ácido laurico; ácido leavulínico; linalol; óxido de linalol; acetato de linalil; mentol; mentofurano; antranilato de metilo; metilbutanol; ácido metilbútrico; acetato de 2-metilbutilo; capronato de metilo; cinamato de metilo; 5-metilfurfural; 3,2,2-metilciclopentenolona; 6,5,2-metilheptenona; dihidrojasmonato de metilo; jasmonato de metilo; 2-metilbutirato de metilo; ácido 2-metil-2-pentenólico; tiobutirato de metilo; 3,1-metilthiohexanol; 3-metilthioacetato de hexilo; nerol; acetato de nerilo; trans,trans-2,4-nonadienal; 2,4-nonadienol; 2,6-nonadienol; 2,4-nonadienol; nootcatona; delta-octalactona; gamma-octalactona; 2-octanol; 3-octanol; 1,3-octenol; acetato de 1-octilo; acetato de 3-octilo; ácido palmítico; paraldehído; felandreno; pentanodiona; acetato de feniletilo; alcohol feniletilico; alcohol feniletilico; isovalerianato de feniletilo; peperonal; propionaldehído; butirato de propilo; pulegona; pulegol; sinensal; sulfuro; terpeno; terpineno; 8,3-tiomentanona; 4,4,2-tiometilpentanona; timol; delta-undecalactona; gamma-undecalactona; valencena; ácido valérico; vanilina; acetofina;

etilvanillina; isobutirato de etilvanillina (3-etoxi-4-isobutiriloxibenzaldehído); 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona y sus derivados (preferentemente homofuraneol (2-etil-4-hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona), homofuronol (2-etil-5-metil-4-hidroxi-3(2H)-furanona y 5-etil-2-metil-4-hidroxi-3(2H)-furanona); maltol y derivados de maltol (preferentemente etilmaltol); cumarina y derivados de cumarina; gamma-lactonas (preferentemente gamma-undecalactona, gamma-nonolactona, gamma-decalactona); delta-lactonas (preferentemente 4-metildeltadecalactona, masollactona, deltadecalactona, tuberolactona); sorbato de metilo; divanillina; 4-hidroxi-2(o 5)-etil-5(o 2)-metil-3(2H)furanona; 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona; 3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona; éster isoamilo de ácido acético; éster etílico de ácido butírico; éster n-butílico del ácido butírico; éster de isoamilo de ácido butírico; éster etílico del ácido 3-metilbutírico; éster etílico del ácido n-hexanoico; éster alílico del ácido n-hexanoico; éster n-butílico del ácido n-hexanoico; éster etílico de ácido n-octanoico; 3-metil-3-fenilglicidato de etilo; 2-trans-4-cis-decadienoato de etilo; 4-(p-hidroxi-fenil)-2-butanona; 1,1-Dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexano; 2,6-dimetil-5-hepten-1-al; fenilacetaldehído; 2-metil-3-(metiltio)furano; 2-metil-3-furantiol; disulfuro de bis(2-metil-3-furilo); furfurilmercaptano; metional; 2-acetil-2-tiazolina; 3-mercapto-2-pentanona; 2,5-dimetil-3-furantiol; 2,4,5-trimetiltiazol; 2-acetiltiazol; 2,4-dimetil-5-etiltiazol; 2-acetil-1-pirrolina; 2-metil-3-etilpiradina; 2-etil-3,5-dimetilpirazina; 2-etil-3,6-dimetilpirazina; 2,3-dietil-5-metilpirazina; 3-isopropil-2-metoxipirazina; 3-isobutil-2-metoxipirazina; 2-acetilpirazina; 2-pentilpirazina; (E,E)-2,4-decadienal; (E,E)-2,4-nonadienal; (E)-2-octenal; (E)-2-nonenal; 2-undecenal; 12-metiltridecanal; 1-penteno-3-ona; 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona; guayacol; 3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona; 3-hidroxi-4-metil-5-etil-2(5H)-furanona; cinamoaldehído; alcohol de cinamilo; salicilato de metilo; isopulegol y los estereoisómeros, enantiómeros, isómeros posicionales, diastereómeros, isómeros cis/trans o epímeros de estas sustancias que no se mencionan aquí explícitamente; y mezclas de las sustancias antes mencionadas.

De los aromas individuales mencionados anteriormente, que pueden encapsularse en el marco de la presente invención, se utilizan preferentemente aromas que presentan una funcionalidad aldehído, ácido carboxílico o éster.

Los aromas aldehídicos, a los que pertenecen también los correspondientes acetales, así como ésteres y lactonas, se pueden dividir en los siguientes grupos, a saber

- (i) aldehídos alifáticos y sus acetales;
- (ii) aldehídos cicloalifáticos;
- (iii) aldehídos aromáticos o aralifáticos;
- (iv) ésteres alifáticos, aromáticos o aralifáticos; y
- (v) lactonas;

así como sus respectivas mezclas.

Las fragancias mencionadas anteriormente con funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster, así como mezclas de los mismos, se seleccionan de uno o varios de los siguientes grupos:

- aldehídos alifáticos y sus acetales, tales como, por ejemplo, hexanal; heptanal; octanal; nonanal; decanal; undecanal; dodecanal; tridecanal; 2-metiloctanal; 2-metilnonanal; (f)-2-hexenal; (Z)-4-heptenal; 2,6-dimetil-5-heptenal; 10-undecenal; (f)-4-decenal; 2-dodecenal; 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal; heptanaldietilacetal; 1,1-dimetoxi-2,2,-5-trimetil-4-hexeno; citroneliloxiacetaldehído;
- aldehídos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído; 2-metil-4-(2,2,6-trimetil-ciclohexen-1-il) -2-butenal; 4-(4-hidroxi-4-metilpentil) -3-ciclohexencarbaldehído; 4-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexencarbaldehído;
- aldehídos aromáticos y aralifáticos tales como, por ejemplo, benzaldehído; fenilacetaldehído; 3-fenilpropanal; hidratropaaldehído; 4-metilbenzaldehído; 4-metilfenilacetaldehído; 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal; 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal; 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal; 3-(4-terc-butilfenil)propanal; cinamoaldehído; α-butilcinamoaldehído; α-amilcinamoaldehído; α-hexilcinamoaldehído; 3-metil-5-fenilpentanal; 4-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-etoxibenzaldehído; 3,4-metilendioxi-benzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil- -3-(4-metoxifenil)propanal; 2-metil-3-(4-metilendioxi-fenil)propanal;
- ácidos carboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, formiato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetoacetato de etilo; acetato de isoamilo; acetato de hexilo; acetato de 3,5,5-trimetilhexilo; acetato de 3-metil-2-butenilo; acetato de (f)-2-hexenilo; acetato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetato de octilo; acetato de 3-octilo; acetato de 1-octen-3-ilo; butirato de etilo; butirato de butilo; butirato de isoamilo; butirato de hexilo; butirato de (E)- y (Z)-3-hexeniliso; crotonato de hexilo; isovalianato de etilo; 2-metilpentanoato de etilo; hexanoato de etilo; hexanoato de alilo; heptanoato de etilo; heptanoato de alilo; octanoato de etilo; (E,Z)-2,4-decadienoato de etilo; 2-octinato de metilo; 2-noninato de metilo; 2-isoamiloxiacetato de alilo; 3,7-dimetil-2,6-octadienoato de metilo;
- ésteres de alcoholes cíclicos, tales como, por ejemplo, acetato de 2-terc-butilciclohexilo; acetato de 4-terc-butilciclohexilo; acetato de 2-terc-pentilciclohexilo; acetato de 4-terc-pentilciclohexilo; acetato de decahidro-2-naftilo; acetato de 3-pentiltetrahidro-2H-piran-4-ilo; acetato de decahidro-2,5,5,8a-tetrametil-2-naftilo; acetato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5- o -6-indenilo; propionato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5- o -6-indenilo; isobutirato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5-o 6-indenilo; acetato de 4,7-metanooctahidro-5- o -6-indenilo;
- ésteres de alcoholes aralifáticos y ácidos carboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, acetato de bencilo; propionato de bencilo; isobutirato de bencilo; isovalerianato de bencilo; acetato de 2-feniletilo; propionato de 2-feniletilo; isobutirato de 2-feniletilo; isovalerianato de 2-feniletilo; acetato de 1-feniletilo; acetato de α-

triclorometilbencilo; etilacetato de a, a-dimetilfenilo; etilbutirato de a,a- dimetilfenilo; acetato de cinamilo; isobutirato de 2-fenoxietilo; acetato de 4-metoxibencilo;

- ésteres de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, propionato de alil-3-ciclohexilo; oxiacetato de alilciclohexilo; dihidrojasmonato de metilo; jasmonato de metilo; 2-hexil-3-oxociclopentanocarboxilato de metilo; 2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexencarboxilato de etilo; 2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexencarboxilato de etilo; 2-metil-1,3-dioxolano-2-acetato de etilo;

- ácidos carboxílicos aromáticos y aralifáticos, tales como, por ejemplo, benzoato de metilo; benzoato de etilo; benzoato de hexilo; benzoato de bencilo; acetato de metilfenilo; acetato de etilfenilo; acetato de geranilfenilo; fenilacetato de feniletilfenilo; cinamato de metilo; cinamato de etilo; cinamato de feniletilo; cinamato de cinamilo; fenoxiacetato de alilo; salicilato de metilo; salicilato de isoamilo; salicilato de hexilo; salicilato de ciclohexilo; salicilato de cis-3-hexenil; salicilato de bencilo; salicilato de fenilo; benzoato de metil-2,4-dihidroxi-3,6-dimetilo; 3-fenilglicidato de etilo; glicidato de etil-3-metil-3-fenilo;

A continuación se enumeran los aldehídos, acetales, ésteres y lactonas con sus nombres comerciales, que son especialmente preferidos en el sentido del procedimiento según la invención como representantes de los grupos (i) a (v):

Aldehídos: 2-metilpentanal; aldehído C12 MNA HM; aldehídos C 4; aldehídos C 5; aldehídos C 6; aldehídos C 7; aldehídos C 8; aldehídos C 9; aldehídos C 10; aldehídos C 11 ISO; aldehídos C 11 MOA PURO; aldehídos C 11 UNDECANAL; aldehídos C 11 UNDEILÉNICO; aldehídos C 12; ; aldehídos C12 MNA; aldehídos C1 3; ALDEHIDOS MADARINA; ALDEHÍDO ALFA AMILO CINÁMICO; ANISAL ALDEHIDO-O; ALDEHIDOS ANÍSICOS; BENZALDEHÍDO NAT.; BERGAMALA; BORONAL; BURGNEOAL; ALDEHIDOS CAMFONÉLICOS; CITRAL; CITRONELAL HM; ALDEHIDOS DE OXIACETO DE CITRONELILO; CITRILAL; CITROILAL E HM; ALDEHIDOS CORTEX; ALDEHÍDOS CORTEX 50 PCT PEMOSA; ALDEHIDOS CROTÓNICOS; ALDEHIDOS CUMINALES; ALDEHIDOS DE CICLAMEN; TRANS, TRANS-2,4 DECADIENAL, CIS-4 DECANAL; TRANS-2 DECANAL; TRANS-2 DECANAL NAT; TRANS-4 DECANAL; DECANAL-9.1; DODECANIENAL 2.6; TRANS-2 DODECANAL; DUPICAL; EPOXIDECENAL-4.5-2 10 % TRI; ETIL HEXANAL; FARENAL®; FLORHIDRAL; GERALDEHÍDO; HELIONAL; HELIOPAN; HELIOTROPINA; TRANS HEPTADIENAL, TRANS,2-4; CIS-4 HEPTENAL; TRANS-2 HEPTENAL; TRANS-2 HEXENAL; ALDEHÍDO ALFA HEXIL CINÁMICO; ALDEHIDOS HIDRATROPICOS; HIDROXI CITRONELAL; ALDEHÍDO INTRELEVEN ESPC.; ALDEHÍDOS DE ISONONILO; ALDEHIDOS ISOVALERICOS; ALDEHÍDO DE LIMÓN H&R JS I; LILIAL; LINOLAL; LIRAL; MAJANTAL; MANDRINAL; ALDEHÍDOS DE MANDRINA 10 % EN TEC BHT; MEFRANAL; MELONAL®; PROCEDIMIENTO CITRONELAL; METIL BUTIRALDEHÍDO; ALDEHÍDO ALFA METIL CINÁMICO; METIL FENILPENTENAL-4,2,2; METIL TIO PROPANAL-3; METIL TRIDECANAL-12 10 % VT; METIL-3-BUTENE-2-AL; METIL-5-FENIL-2-HEXEN-2-AL; MUGENAL 50 DPG; NEOCICLO CITRAL; NONADIENAL; TRANS, CIS-2.6; CIS-6 NONENAL; TRANS-2 NONENAL; ONCIDAL® 3/060251; TRANS-2 PENTENA; ALDEHIDOS DE PERILLA; ALDEHIDOS DE FENILACETO; FENILBUTENAL TRANS-2,2; ALDEHÍDOS DE FENILPROPIOL; ALDEHIDOS DE PINOACETO; PROFRANESAL; PROPIONALDEHIDO 2-(P-TOLILO); ALDEHÍDOS PROPIÓNICOS; PS-IRALDEIN X NEU; SAFRANAL; ALDEHÍDO SALICÍLICO FG; SILVIAL; TETRAHIDRO CITRAL; ALDEHIDO TIGLIC-2,2; TOLILO ALDEHIDO PARA FG; TRANS-2 TRIDECENAL; TRIFERNAL; UNDECADIENAL-2,4; TRANS-2 UNDECENAL; VERNALALDEHIDOS; VERTOCITRAL; VERTOMUGAL; VERTIPRENAL; VETRAL CRUDO; CINAMOALDEHÍDO NATURAL HM; Acetales: FLOROPAL; HEPTANAL DIETHIL ACETAL; NONANDIENAL DIETHIL ACETAL; OKOUMAL; FENILACET ALD. GLICEROL ACETAL; FENILACETALDEIHDEDIMETILACETAL; éster: JASMAL; JESSEMAL; KHARISMAL; TIRAMISONE®.

En una forma de realización alternativa, en las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención se utiliza como agente activo a encapsular o como material de núcleo una mezcla de fragancia o un aceite de perfume o una mezcla de sustancias aromatizantes o un aroma. A este respecto, se trata de composiciones que contienen al menos una fragancia o aromatizante y que se pueden utilizar para la producción de dichos aceites de perfume o aromas. Tales composiciones, en particular mezclas de fragancias o aceites de perfume, comprenden preferentemente dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez o incluso más fragancias. Las mezclas de fragancias o aceites de perfume se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en extractos de materias primas naturales; aceites esenciales, concretos, absolutos, resinas, resinoides, bálsamos, tinturas, tales como, por ejemplo, tintura de ámbar; aceite de amiris; aceite de semillas de angélica; aceite de raíz de angélica; aceite de anís; aceite de valeriana; aceite de albahaca; absoluto de musgo de árbol; aceite de bay; aceite de artemisa común; resina de bonzoe; aceite de bergamota; absoluto de cera de abejas; aceite de alquitrán de abedul; aceite de almendras amargas; aceite de ajdra común; aceite de hojas de *Barosma betulina*; aceite de *Myrocarpus frondosus*; aceite de enebro; aceite de cálam; aceite de alcanfor; aceite de cananga; aceite de cardamomo; aceite de *Croton eleuteria*; aceite de casia; absoluto de casia; absoluto de castor; aceite de hojas de cedro; aceite de madera de cedro; aceite de *Cistus ladaniferus*; aceite de citronela; aceite de limón; bálsamo de Copaiva; aceite de bálsamo de Copaiva; aceite de cilantro; aceite de raíz de costo; aceite de comino; aceite de ciprés; aceite de artemisa estrellada; aceite de eneldo; aceite de semillas de eneldo; absoluto de agua de brotes; absoluto de musgo de roble; aceite de elemi; aceite de estragón; aceite de *Eucalyptus citridora*; aceite de eucalipto; aceite de hinojo; aceite de agujas de olmo; aceite de galbano; resina de galbano; aceite de geranio; aceite de pomelo; aceite de madera de guayaco; bálsamo de Gurjún; aceite de bálsamo de Gurjún; absoluto de *Helichrysum*; aceite de *Helichrysum*; aceite de jengibre; abosoluto de raíz de iris; aceite de raíz de iris; absoluto de jazmín; aceite de cálam aromático; aceite de manzanilla azul; aceite de manzanilla romana; aceite de semillas de zanahoria; aceite de cascarrilla; aceite de agujas de pino silvestre; aceite de menta rizada; aceite de

alcaravea; aceite de l dano; absoluto de l dano; resina de l dano; absoluto de lav ndula; aceite de lav ndula; absoluta de lavanda; aceite de lavanda; aceite de Lemongras; aceite de lev stico; aceite de lima destilada; aceite de lima prensada; aceite de lin loe; aceite de Litsea-cubeba; aceite de hojas de laurel; aceite de macis; aceite de mejorama; aceite de mandarina; aceite de corteza de Crytocaryo massoi; absoluto de mimosa; aceite de semillas de abelmosco; tintura de almizcle; aceite de salvia moscatel; aceite de nuez moscada; absoluto de mirra; aceite de mirra; aceite de mirto; aceite de hojas de clavel; aceite de pétalos de clavel; aceite de neroli; absoluto de olibano; aceite de olibano; aceite de opop naco; absoluto de azahar; aceite de naranjo; aceite de orégano; aceite de palmarrosa; aceite de pachul ; aceite de Perilla; aceite de bálsamo de Perú; aceite de hojas de perejil; aceite de semillas de perejil; aceite de petit-train; aceite de menta; aceite de mostaza; aceite de pimienta inglesa; aceite de pino; aceite de poleo; absoluto de rosas; aceite de palisandro; aceite de rosas; aceite de romero; aceite de salvia dalmática; aceite de salvia española; aceite de madera de sándalo; aceite de semillas de apio; aceite de la espiga de lavanda; aceite de anís estrellado; aceite de benju ; aceite de chinchilla; aceite de agujas de abeto; aceite de arbusto de t ; aceite de trementina; aceite de tomillo, bálsamo de Tol ; absoluto de Tonka; absoluto de nardo; extracto de vainilla; absoluto de hojas de violeta; aceite de verbena; aceite de vetiver; aceite de bayas de enebro; aceite de poso del vino; aceite de ajeno; aceite de Wintergreen; aceite de Ylang-Ylang; aceite de hisopo; absoluto de ambarina; aceite de hojas de canela; aceite de corteza de canela, así como fracciones de los mismos o componentes aislados de los mismos;

Los agentes refrigerantes a modo de ejemplo utilizados como agentes activos lipófilos en la producción de las microcápsulas según la invención comprenden uno o varios de mentol y derivados de mentol (por ejemplo L-mentol, D-mentol, mentol racémico, isomentol, neoisomentol, neomentol), éter de mentilo (por ejemplo (1-mentoxi)-2-propanodiol, (1-mentoxi)-2-metil-1,2-propanodiol, 1-mentil metil éter), éster de mentilo (por ejemplo formiato de mentilo, acetato de mentilo, isobutirato de mentilo, lactato de mentilo, L-lactato de L-mentilo, D-lactato de L-mentilo, (2-metoxi)acetato de mentilo, (2-metoxietoxi)acetato de mentilo, piroglutamato de mentilo), carbonatos de mentilo (por ejemplo carbonato de mentil propilenglicol, carbonato de mentil etilenglicol, carbonato de mentil glicerol o mezclas de los mismos), los semiésteres de mentol con un ácido dicarboxílico o sus derivados (por ejemplo succinato de monomentilo, glutarato de monomentilo, malonato de monomentilo, N,N-(dimetil)amida de éster de  cido O-mentilsucc nico, amida de éster de  cido O-mentilsucc nico), amidas de ácido mentanocarbox lico (por ejemplo N-etilamida de ácido mentanocarbox lico [WS3],  ster N-alfa-(mentancarbonil)glicinet lico [WS5], N-(4-cianofenil)amida de ácido mentanocarbox lico, N-(alcoxialquil)amida de ácido mentanocarbox lico), mentona y derivados de mentona (por ejemplo L-mentonagliceracetato), derivados de ácido 2,3-dimetil-2-(2-propil)-butanoico (por ejemplo N-metilamida de ácido 2,3-dimetil-2-(2-propil)-butanoico [WS23]), isopulegol o sus ésteres (1-(-)-isopulegol, acetato de 1-(-)-isopulegol), derivados de mentano (por ejemplo p-mentano-3,8-diol), cubebol o mezclas s nticas o naturales, que contiene cubebol, derivados de pirrolidona de derivados de cicloalquidiona (por ejemplo 3-metil-2-(1-pirrolidinil)-2-ciclopenten-1-ona) o tetrahidropirimidin-2-ona (por ejemplo icilina o compuestos relacionados, tal como se describen en el documento WO 2004/026840). Otros agentes de refrigeración son el mentol (L-mentol, D-mentol, mentol racémico, isomentol, neoisomentol, neomentol), L-mentil metil éter, formiato de mentilo, acetato de mentilo, mentona, isopulegol, acetato de L-(-)-isopulegol y cubebol, que tienen un efecto de sabor refrescante. Los refrigerantes adecuados son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos US 2017/216802 (A1), US 2010/273887 (A1), EP 2 033 688 (A2) y EP 1 958 627 (A2).

En una variante alternativa, en las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención se utiliza un modulador TRPV1 o uno TRPV3 como agente activo a encapsular o como material del núcleo. Los moduladores TRPV1 y TRPV3 son conocidos en el estado de la técnica y se refieren a canales TRP (canales de potencial receptor transitorio) de la subfamilia vanilloide (TRPV). Los moduladores TRPV1 confieren un sabor picante y la sensación de calor asociada a la capsaicina y la piperina. La proteína TRPV3 pertenece a la familia de los canales catiónicos no selectivos que intervienen en una pluralidad de procesos, como la sensación de temperatura y la vasorregulaci n. El canal TRPV3 se activa directamente por varios compuestos naturales como el carvacrol, timol y eugenol. Algunos otros monoterpenoides, que provocan sensación de calor o son sensibilizantes cutáneos, también pueden abrir el canal. Los monoterpenoides también inducen la desensibilización específica de los agonistas de los canales TRPV3 de una manera independiente del calcio.

En otra variante del procedimiento según la invención, los principios biogénicos también se pueden encapsular como material de núcleo, donde el material de núcleo comprende al menos un principio biogénico o mezclas de los mismos.

Por principios biogénicos se entienden agentes activos con actividad biológica, por ejemplo, tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, carotina, carnosina, cafeína, ácido (desoxi)ribonucleico y sus productos de fragmentación,  -glucanos, retinol, bisabolol, alantoina, fitantriol, pantenol, ácidos AHA, aminoácidos, ceramidas, pseudoceramidas, aceites esenciales, extractos de plantas, así como complejos vitamínicos.

En otra variante del procedimiento según la invención, también se utilizan sustancias para recubrimientos de impresión para papel como agente activo a encapsular o como material de núcleo, como se describen en el documento US 2800457A, cuya revelación a este respecto se adopta en su totalidad a través de la referencia a la presente descripción.

El contenido de agente activo lipófilo o mezcla de agentes activos lipófilos para la producción de la microcápsula según la invención es de 90,0 a 99,9 % en peso, preferentemente de 97,0 a 99,5 % en peso, con respecto al peso total de la

fase no acuosa interna.

La proporción de uno o de varios componentes de agente activo a la fase no acuosa interna es preferentemente entre 50:1 y 20:1, aún más preferiblemente entre 40:1 y 30:1.

Por lo tanto, con el procedimiento según la invención, es posible lograr una alta carga de las microcápsulas según la invención con agente activo.

Además, la primera etapa de polimerización y/o reticulación (a) del procedimiento según la invención comprende la provisión de una fase acuosa externa, que comprende al menos un coloide protector y opcionalmente un emulsionante (a2).

Para ello, el coloide protector y, dado el caso, el emulsionante se disuelven en la fase acuosa externa, preferentemente un disolvente acuoso. Los disolventes adecuados son agua o mezclas de agua con al menos un disolvente orgánico miscible con agua. Los disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol y otros análogos. Sin embargo, el disolvente es preferentemente agua.

Un coloide protector es un sistema polimérico que, en suspensión o dispersión, evita el agrupamiento (aglomeración, coagulación, floculación) de los componentes emulsionados, suspendidos o dispersos. Durante la solvatación, los coloides protectores se unen a grandes cantidades de agua y producen altas viscosidades en soluciones acuosas dependiendo de la concentración. El coloide protector se adhiere a las partículas primarias durante la producción de emulsiones de aceite en agua con su parte hidrófoba y aplica su parte molecular polar, es decir, hidrófila, a la fase acuosa. Debido a esta acumulación en la interfaz, reduce la tensión interfacial y evita la aglomeración de las partículas primarias. Además, estabiliza la emulsión y favorece la formación de gotitas comparativamente más pequeñas y, por lo tanto, también de las microcápsulas correspondientes.

En el marco del procedimiento según la invención, el coloide protector presenta, además de las propiedades mencionadas anteriormente, también propiedades emulsionantes. Con suficientes propiedades emulsionantes del coloide protector, tal como, por ejemplo, carboximetilcelulosa, almidón modificado con ácido, alcohol polivinílico, derivados de amonio del alcohol polivinílico, sulfonatos de poliestireno, polivinilpirrolidonas, acrilatos de polivinilo, se puede prescindir ventajosamente incluso del uso de un emulsionante en el procedimiento según la invención.

El coloide protector utilizado en el procedimiento según la invención está seleccionado del grupo que consiste en

- dioles, en particular etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, butanodiol isomérico, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y
- polioles, preferentemente trioles, en particular glicerol, así como sus productos de etoxilación y propoxilación, trimetilolpropano, así como sus productos de etoxilación y propoxilación, alcohol polivinílico (PVOH) y sus derivados, en particular alcoholes polivinílicos funcionalizados con amonio o sulfonato, polifenoles, preferentemente 1,3,5-trihidroxibenceno, polisacáridos, en particular glucosa, almidones o almidones modificados químicamente, mecánicamente y/o enzimáticamente, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, en particular hidroxietilcelulosa cuaternizada, o carboximetilcelulosa,
- polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilo de ácido maleico, lignosulfonatos de sodio, copolímeros de anhídrido maleico/estireno, copolímeros de etileno/anhídrido maleico, copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y ésteres de ácido de sorbitol polietoxilado, dodecilsulfato de sodio,
- polímeros animales y vegetales, en particular proteínas gelatina, resina de olibano, goma laca, lignina, quitosano, saponina,

así como mezclas de los compuestos mencionados anteriormente.

Preferiblemente, la fase acuosa externa comprende al menos un coloide protector, seleccionado de polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente las polivinilpirrolidonas. Las polivinilpirrolidonas comerciales estándar tienen masas molares en el rango de aproximadamente 2500 a 750000 g/mol. Para la producción de las microcápsulas según la invención se prefiere especialmente alcohol polivinílico o sus derivados de amonio, 1,3,5-trihidroxibenceno o almidones, en particular almidones modificados, o polímeros animales o vegetales como coloide protector.

Los almidones, en particular los almidones modificados, o los polímeros animales o vegetales son sustancias naturales que son biodegradables. Por lo tanto, en combinación con los poliisocianatos descritos en el presente documento, con el presente procedimiento se pueden proporcionar envoltentes de cápsula biodegradables y de base biológica. Por lo tanto, en el procedimiento según la invención, el almidón y los polímeros animales y vegetales también actúan como los llamados bioreticuladores.

El almidón utilizado en el procedimiento según la invención está seleccionado del grupo que consiste en almidón de maíz, almidón de patata, almidón de centeno, almidón de trigo, almidón de cebada, almidón de avena, almidón de arroz, almidón de guisante, almidón de tapioca y mezclas de los mismos.

Los almidones modificados químicamente son preferentemente almidones modificados con ácido, almidones modificados con álcali, almidones oxidados, almidones acetilados, almidones succinados o almidones ocentilsuccinados.

Según la presente invención también se pueden emplear combinaciones de dos o varios coloides protectores diferentes para la producción de la microcápsula según la invención.

En el procedimiento según la invención ha demostrado ser especialmente ventajoso si en la fase acuosa externa se utiliza una combinación de uno de los coloides protectores mencionados anteriormente con almidón como coloide protector adicional. Mediante una combinación de este tipo se estabiliza la emulsión debido al elevado número de grupos hidroxilo funcionales y, por otro lado, se favorece una reacción entre el coloide protector y el (los) poliisocianato(s), donde el equilibrio de reacción se empuja durante la reacción de los coloides de protección con el (los) poliisocianato(s) hacia el lado de los productos, es decir, los poliuretanos. Además, el gran número de grupos hidroxilo funcionales en el almidón permite la configuración de reticulaciones especialmente pronunciadas en el espacio.

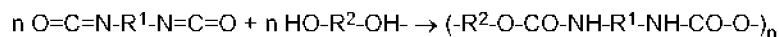
Dependiendo del número de grupos funcionales y/o del tamaño del coloide protector, los coloides protectores mencionados anteriormente presentan diferentes velocidades de reacción con los grupos isocianato del al menos un poliisocianato. Por ejemplo, debido a su tamaño, el glicerol reacciona más rápidamente con los grupos isocianato que, por ejemplo, el almidón. Por lo tanto, mediante la selección del coloide protector se puede controlar la reticulación del coloide protector con los grupos isocianato del poliisocianato.

Se ha demostrado que una combinación particularmente ventajosa es el glicerol con almidón o con almidón modificado o la combinación de glicerol con hidroxietilcelulosa cuaternizada o goma arábica tipo Seyal; con tales combinaciones se aprovechan las propiedades descritas anteriormente de ambos coloides protectores: alta velocidad de reacción del glicerol, por un lado, y número de grupos funcionales polimerizables del almidón, por otro lado.

Los coloides protectores utilizados en el procedimiento según la invención presentan una doble función, ya que, por un lado, actúan como coloides protectores y, por lo tanto, evitan la aglomeración de los componentes emulsionados, suspendidos o dispersos, estabilizan la emulsión formada a continuación, favorecen la formación de pequeñas gotas y estabilizan la dispersión de microcápsulas finalmente formada.

Por otro lado, el coloide protector se reticula debido a propiedades polimerizables, por ejemplo, grupos funcionales, en particular de grupos OH, con el al menos uno o varios poliisocianatos bajo polimerización. Mediante la reticulación con el al menos un poliisocianato, ya durante la etapa de emulsificación (a3) se configura una capa de polímero que contribuye a la construcción de la pared de cápsula y se convierte en un componente de la misma.

Sorprendentemente se comprobó que ya durante la emulsificación o bien suspensión de la fase no acuosa interna en la fase acuosa externa en presencia del coloide protector, preferentemente de un poliol, se forma en las interfaces de las gotas de aceite de agente activo hidrófobas emulsionadas o suspendidas a encapsular, que forman el núcleo de la microcápsula según la invención y de la fase exterior externa, mediante polimerización interfacial, una polimerización y/o reticulación cerca del núcleo. La polimerización y/o reticulación se basa en la reacción de poliadición del poliisocianato con el coloide protector, preferentemente un poliol, configurando una envolvente de cápsula o pared de cápsula de poliuretano según la siguiente fórmula:



Esto se muestra en la generación de gas y la liberación de dióxido de carbono.

Mediante la configuración de una capa de polímero ya durante la etapa de emulsión se protegen el (los) agente(s) activo(s) a encapsular, en particular agentes activos con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster, de modo que dado el caso se previene o al menos se minimiza una desprotonación, oxidación o saponificación, en particular en la siguiente etapa del procedimiento, y con ello puede reducirse o eliminarse una pérdida de principio(s) activo(s) lipófilo(s); tales productos de degradación contribuyen habitualmente también a la inestabilidad de la emulsión.

La relación de la cantidad utilizada del coloide protector o de los coloides protectores con respecto a la fase acuosa se encuentra según la presente invención preferentemente en un rango de 1:1 a 50:10, más preferiblemente en un rango de 1:1 a 40:30.

La relación de coloide protector en la fase acuosa externa a poliisocianato en la fase no acuosa interna se encuentra en un rango de 1:1 a 5:2, preferentemente en un rango de 1:1 a 2:1.

Por lo tanto, la cantidad utilizada del coloide protector o la cantidad utilizada de una combinación de coloides

protectores se encuentra en un rango de 1 a 8 % en peso, preferentemente en un rango de 2 a 4 % en peso, aún más preferiblemente en un rango de 3 a 4 % en peso, referido al peso total de la fase acuosa externa.

El al menos un coloide protector puede, pero no debe, ser parte de la envoltiente de cápsula. En particular, los coloides protectores con una reactividad más alta, como se describió anteriormente, reaccionarán más rápida o fácilmente con los grupos isocianato del componente de poliisocianato y, por lo tanto, configurarán unidades de reticulación de poliuretano que forman parte de la envoltiente de cápsula o de la pared de cápsula, a saber, en cantidades de 0,1 a un máximo del 15 % en peso, preferentemente sin embargo en el rango del 1 al 5 % en peso y aún más preferiblemente del 1,5 al 3 % en peso, referido al peso de las cápsulas.

Para facilitar la formación de una emulsión a partir de la fase no acuosa interna y la fase acuosa externa, estabilizar la emulsión formada y evitar la segregación de la fase no acuosa interna (aceitosa/orgánica/hidrófoba) y la fase acuosa externa (hidrófila), en el procedimiento según la invención se añade opcionalmente un emulsionante o una ayuda emulsionante a la fase acuosa externa. La adición de un emulsionante se realiza opcionalmente cuando el coloide protector no presenta propiedades emulsionantes o solo las tiene pequeñas, es decir, insuficientes. Si se utiliza un coloide protector emulsionante, en el procedimiento según la invención se puede prescindir ventajosamente del uso de un emulsionante.

En el procedimiento según la invención se emplean como emulsionantes preferentemente emulsionantes aceite en agua, que posibilitan una distribución homogénea de las gotas de aceite de la fase no acuosa interna en la fase acuosa externa y estabilizan la emulsión. Lo mismo se aplica a la mezcla de agentes activos sólidos no solubles en la fase acuosa externa para estabilizar la dispersión así obtenida.

Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, tensioactivos no iónicos de al menos uno de los siguientes grupos:

- productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de C, a ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C, a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo, así como a alquilaminas con 8 a 22 átomos de C en el resto alquilo;
- oligoglucósidos de alquilo y/o alquenilo con 8 a 22 átomos de carbono en el resto alquilo (alquenilo) y sus análogos etoxilados;
- productos de adición de 1 a 15 moles de óxido de etileno al aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno al aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- ésteres parciales de glicerol y/o sorbitán con ácidos grasos insaturados, lineales o saturados, ramificados con 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos con 3 a 18 átomos de carbono y sus aductos con 1 a 30 moles de óxido de etileno;
- ésteres parciales de poliglicerol (grado de autocondensación medio 2 a 8), polietilenglicol (peso molecular 400 a 5000), trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo, sorbitol), glucósidos de alquilo (por ejemplo, glucósido de metilo, glucósido de butilo, glucósido de laurilo), así como poliglucósidos (por ejemplo, celulosa) con ácidos grasos saturados y/o insaturados, lineales o ramificados con 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos con 3 a 18 átomos de carbono y sus aductos con 1 a 30 moles de óxido de etileno, preferiblemente Cremophor®;
- ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferentemente glicerol o poliglicerol;
- mono-, di- y trialquilfosfatos, así como mono-, di- y/o tri-pegalquilfosfatos y sus sales;
- alcoholes de cera de lana;
- copolímeros de polisiloxano-polialquil-poliéter o derivados correspondientes; copolímeros en bloque, por ejemplo, polietilenglicol-30 dipolihidroxiestearato; emulsionantes poliméricos, por ejemplo, tipos Pemulen (TR-1, TR-2) de Goodrich o Cosmedia® SP de Cognis;
- polialquilenglicoles y carbonato de glicerol.

Los emulsionantes aniónicos típicos que se pueden utilizar en el procedimiento según la invención para la producción de las microcápsulas a base de isocianato son ácidos grasos alifáticos con 12 a 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico, así como ácidos dicarboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido azelaico o ácido sebáico.

Además, en el procedimiento según la invención para la producción de las microcápsulas a base de isocianato se pueden utilizar como emulsionantes tensioactivos zwitteriónicos. Como tensioactivos zwitteriónicos se denominan aquellos compuestos tensioactivos que llevan en la molécula al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y uno sulfonato. Los tensioactivos zwitteriónicos especialmente adecuados son las llamadas betaínas, como los glicinatos de N-alquil-N, N-dimetilamonio, por ejemplo, glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N, N-dimetilamonio, por ejemplo, el glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolin con cada vez 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo, y el glicinato de cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilo. Se prefiere especialmente el derivado de amida de ácido graso conocido bajo la denominación CTFA cocamidopropil betaína.

- También son agentes emulsionantes adecuados los tensioactivos anfólicos. Por tensioactivos anfólicos se entienden aquellos compuestos tensioactivos que, además de un grupo alquilo o acilo C8/18, contienen en la molécula al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH o -SO₃H y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados son N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidaopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos con en cada caso aproximadamente de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfólicos especialmente preferidos son el propionato de N-cocoalquilamino, el propionato de cocoacilaminoetilamino y la acilsarcosina C12/18.
- Por último, los tensioactivos catiónicos también se tienen en cuenta como emulsionantes, siendo especialmente preferentes los del tipo de los esterquats, preferentemente sales de ésteres de trietanolamina de ácidos grasos cuaternizados con metilo, hidroxietilcelulosa cuaternizada, quitosano modificado con propilenglicol y cuaternizado con epiclorhidrina, cloruro de distearildimetilamonio (DSDMAC), cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio, cloruro de cetilalconio, cloruro de cetilpiridinio, bromuro de cetiltrimetilamonio (bromuro de cetrimonio), cloruro de dequalinio.
- Los emulsionantes pueden añadirse a la fase acuosa externa en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 % en peso y preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en peso, respectivamente referido al peso total de la fase acuosa externa.
- La solución acuosa de emulsionante coloidal protector se prepara preferentemente con agitación añadiendo sucesivamente el coloide protector y opcionalmente el emulsionante a la fase acuosa externa o viceversa, o añadiendo el coloide protector y opcionalmente el emulsionante simultáneamente a la fase acuosa externa.
- Puede ser ventajoso que para la producción de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la presente invención la fase acuosa externa contenga, dado el caso, estabilizadores disueltos o dispersos, para evitar una segregación de la fase no acuosa interna (aceitosa) y de la fase acuosa externa.
- Los estabilizadores preferidos para la producción de las microcápsulas a base de isocianato según la presente invención son ante todo copolímeros acrílicos que disponen de grupos sulfonato. También son adecuados los copolímeros de acrilamidas y ácido acrílico, copolímeros de acrilatos de alquilo y N-vinilpirrolidona tales como, por ejemplo, LUVISKOL® K15, K30 o K90 (BASF); policarboxilatos de sodio, poliestirenosulfonatos de sodio, copolímeros de vinil y metil vinil éter-anhídrido maleico, así como copolímeros de etileno, isobutileno o estireno-anhídrido maleico, celulosa microcristalina, que se comercializa, por ejemplo, con la denominación VIVAPUR®, goma diutan, goma xantana o carboximetilcelulosas.
- La cantidad de uso de los estabilizadores puede estar en el rango de 0,01 al 10 % en peso y, en particular, en el rango de 0,1 al 3 % en peso, en cada caso con respecto a la fase acuosa externa.
- La producción de la emulsión de aceite en agua se realiza mezclando la fase no acuosa interna y la fase acuosa externa. La relación en peso de la fase no acuosa interna respecto a la fase acuosa externa se encuentra preferiblemente en un rango de 2:1 a 1:10, más preferiblemente en un rango de 1:1 a 2:4.
- La formación de emulsiones en el caso de agentes activos líquidos o la formación de dispersiones en el caso de agentes activos sólidos, es decir, la emulsión o dispersión de la fase no acuosa interna o aceitosa en la fase acuosa externa o hidrofílica tiene lugar bajo una alta turbulencia o fuerte cizallamiento. Mediante la fuerza de la turbulencia o del cizallamiento se puede ajustar de forma determinada el diámetro de las microcápsulas obtenidas. El tamaño de las gotas se puede comprobar mediante mediciones de dispersión de luz o microscopía. La producción de las microcápsulas se puede realizar de forma continua o discontinua. Con viscosidad creciente de la fase acuosa o con viscosidad decreciente de la fase aceitosa, el tamaño de las cápsulas resultantes generalmente disminuye.
- El procedimiento según la invención para la producción de las microcápsulas de poliurea/poliuretano se puede realizar, por ejemplo, a través de una bomba de dosificación forzada según la técnica «en línea» o también en aparatos de dispersión o dispositivos emulsionantes habituales con agitación.
- La emulsión o dispersión de la fase no acuosa interna en la fase acuosa externa se realizó para la producción de microcápsulas según la invención por medio de una turbina de emulsión (agitador de alta velocidad IKA Eurostar 20). El proceso de emulsión en la etapa (a3) del procedimiento según la invención se lleva a cabo de manera ventajosa durante un tiempo de 30 segundos a 20 minutos, preferentemente de 1 a 4 minutos, a una velocidad de agitación de 1000 rpm a 5000 rpm, preferentemente a 3000 rpm a 4000 rpm.
- Después de completar la etapa de emulsión o dispersión (a3), se produce una emulsión o dispersión de aceite en agua, donde la fase oleosa interna con los agentes activos a encapsular se dispersa finamente en forma de gotas o se emulsiona en la fase acuosa externa.
- En una etapa posterior (a4) del procedimiento según la invención, también se lleva a cabo una primera polimerización y/o reticulación del material de la envoltura de cápsula o pared de cápsula con agitación. La primera reticulación se

realiza mediante la adición de al menos un primer aminoácido o al menos un clorhidrato de aminoácido, preferentemente en forma de una solución acuosa, en presencia de un catalizador. La adición del aminoácido o del clorhidrato de aminoácido y del catalizador se realiza preferentemente a una temperatura de 20 a 30 °C.

- 5 El al menos un primer aminoácido está seleccionado del grupo que consiste en arginina, histidina, lisina, triptófano, ornitina, así como mezclas de los mismos.

10 A menudo es ventajoso utilizar el aminoácido como clorhidrato. Los clorhidratos de los aminoácidos mencionados son más fácilmente solubles en agua y, por lo tanto, más fácilmente solubles en la fase acuosa externa. Además, mediante el uso del aminoácido como clorhidrato se desplaza el valor de pH de la mezcla de reacción al ácido, por lo que, además de una solubilidad mejorada, también se puede esperar una mayor reactividad entre el al menos un poliisocianato y el primer aminoácido y, por lo tanto, una elevada polimerización y/o reticulación entre estos dos componentes.

- 15 El al menos un clorhidrato de aminoácido está seleccionado del grupo que consiste en clorhidrato de arginina, clorhidrato de histidina, clorhidrato de lisina, clorhidrato de triptófano, clorhidrato de ornitina y mezclas de los mismos.

20 Los aminoácidos arginina, lisina y ornitina o los correspondientes clorhidratos de aminoácidos son compuestos con dos grupos amino en cada caso en la cadena lateral. Los aminoácidos histidina y triptófano o los clorhidratos correspondientes presentan en cada caso un grupo amino y una funcionalidad NH en la cadena lateral. Por lo tanto, los aminoácidos mencionados anteriormente o sus clorhidratos de aminoácidos presentan una multifuncionalidad para la polimerización con al menos un poliisocianato.

25 Debido a la reticulación entre los grupos funcionales del al menos un poliisocianato y del al menos un aminoácido o del clorhidrato de aminoácido, se configuran las primeras unidades de reticulación o una primera matriz de reticulación que se convierte en un componente de la envoltura de cápsula o pared de cápsula.

30 De los aminoácidos mencionados anteriormente, el aminoácido de reacción básica arginina o su análogo de clorhidrato es particularmente preferido como agente de reticulación debido a su solubilidad en agua, su alta reactividad y su valor de pH, tanto como aminoácido como también como clorhidrato.

El uso de aminoácidos o clorhidratos de aminoácido como agente de reticulación es especialmente ventajoso desde el punto de vista medioambiental con respecto a la biodegradabilidad y la biocompatibilidad.

35 El aminoácido o el clorhidrato de aminoácido, es decir, el primer agente de reticulación, se añade a la emulsión como tal, por ejemplo, como un sólido, o preferiblemente en forma de una solución acuosa. El aminoácido o el clorhidrato de aminoácido está contenido en la solución acuosa en una concentración de 0,5 a 2 mol/l, preferiblemente de 1 mol/l.

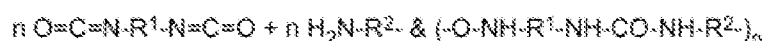
40 La cantidad de al menos un aminoácido o al menos un clorhidrato de aminoácido se divide de tal manera que para cada mol de grupo isocianato se añaden 1 a 3 moles de grupos amino, preferentemente 1 a 3 moles de grupos amino.

45 La primera reticulación en el procedimiento según la invención se lleva a cabo durante una duración de aproximadamente 10 minutos a 20 minutos, preferentemente durante una duración de 12 a 18 minutos y lo más preferiblemente durante una duración de aproximadamente 15 minutos.

La cantidad de al menos un aminoácido o al menos un clorhidrato de aminoácido se ajusta típicamente de tal manera que para cada mol de grupo isocianato se añaden 1 a 3 moles de grupos amino, preferentemente 1 a 3 moles de grupos amino.

50 No se requiere ninguna acción específica para inducir la polimerización entre al menos un poliisocianato o varios poliisocianatos y el primer aminoácido o el clorhidrato de aminoácido. La reacción comienza inmediatamente después de añadir el aminoácido o el clorhidrato de aminoácido a la emulsión o dispersión de aceite en agua, configurando las primeras unidades de reticulación o una primera matriz de reticulación. Dado que la reacción entre al menos un poliisocianato o los varios poliisocianatos y el aminoácido o clorhidrato de aminoácido es rápida, no requiere un catalizador.

55 La configuración de las primeras unidades de reticulación en el procedimiento según la invención se basa en la reacción de poliadición del poliisocianato o de los poliisocianatos con el aminoácido o el clorhidrato de aminoácido. Las primeras unidades de reticulación, que configuran la envoltura de cápsula o bien la pared de cápsula, se basan en una estructura de poliurea. La formación del enlace de poliurea o estructura de poliurea se realiza mediante poliadición del/de los grupo(s) amino (-NH₂) del al menos un aminoácido o del al menos un clorhidrato de aminoácido al grupo isocianato del al menos un poliisocianato:



En el procedimiento según la invención, mediante la polimerización interfacial en la interfaz de las gotas de aceite emulsionadas o suspendidas, que comprenden el agente activo lipófilo a encapsular, se configura una primera matriz de reticulación o primeras unidades de reticulación, en particular unidades de reticulación de poliurea, para la construcción de una envoltiente de cápsula o pared de cápsula.

Mediante la configuración de la primera matriz de reticulación o de las primeras unidades de reticulación, las gotas de aceite emulsionadas o dispersas con el material del núcleo, es decir, los agentes activos encapsulados, están rodeadas por la matriz de reticulación o las unidades de reticulación en el lado exterior y, por lo tanto, se genera una pared de cápsula, lo que dificulta la difusión del agente activo encapsulado.

La adición de un catalizador a la emulsión o dispersión acelera la reacción entre los poliisocianatos y el aminoácido o el clorhidrato de aminoácido y cataliza la reacción a favor de la formación de una matriz de reticulación de poliurea.

El catalizador que se añade en el procedimiento según la invención es preferentemente diazabicyclo [2.2.2]octano (DABCO), también llamado trietilendiamina (TEDA), una amina terciaria bicíclica. DABCO se utiliza en general como catalizador para la producción de plásticos de poliuretano. La amina terciaria con pares de electrones libres favorece la reacción entre el al menos un poliisocianato polimerizable en la fase no acuosa interna y los grupos amino del aminoácido o el clorhidrato de aminoácido.

Además de DABCO, para la catálisis de la primera reticulación se utilizan, por ejemplo, también catalizadores a base de bismuto o estaño, tal como, por ejemplo, catalizadores a base de sales de bismuto (II) o sales de bismuto (III), tal como se describen en K.C. Frisch & L.P. Ruma, Catalysis in Isocyanate Reactions, Polymer Reviews, 1970, 5:1, páginas 103 - 149, DOI: 10.1080/1 5583727008085365.

Se prefiere especialmente el diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) como catalizador.

Según la invención, se prefiere una combinación de DABCO y uno de los catalizadores mencionados anteriormente. Dicha mezcla conduce a una multiplicación de la reactividad, como se describe en K.C. Frisch & L.P. Ruma, Catalysis in Isocyanate Reactions, Polymer Reviews, 1970, 5:1, páginas 103 - 149, DOI: 10.1080/15583727008085365.

DABCO y los catalizadores mencionados anteriormente catalizan en el procedimiento según la invención preferentemente la reacción de poliuretano entre el al menos un poliisocianato polimerizable con dos o varios grupos isocianato y los dioles o polioles.

La cantidad donde se añade el catalizador a la emulsión o dispersión se encuentra en un rango de 0,01 a 1 % en peso y preferentemente en un rango de 0,05 a 0,2 % en peso, con respecto al peso total de la emulsión o dispersión. En el caso de una reacción de polimerización lenta, la cantidad necesaria de catalizador se puede adaptar en consecuencia.

La relación del catalizador en la emulsión o dispersión con respecto al al menos un poliisocianato o isotiocianato en la fase no acuosa interna está preferentemente en un intervalo de 1:1 a 20:50.

Ha demostrado ser ventajoso que el catalizador se disperse o disuelva primero en agua y a continuación se añada a la emulsión o dispersión con agitación.

La adición del aminoácido o del clorhidrato de aminoácido y del catalizador se realiza preferentemente a una velocidad de agitación de 500 rpm a 2000 rpm, de forma especialmente preferida a 1000 rpm a 1500 rpm y a temperaturas de 20 °C a 30 °C, preferentemente a temperaturas de 22 °C a 26 °C.

La primera polimerización y/o reticulación en el procedimiento según la invención se lleva a cabo durante una duración de aproximadamente 10 minutos a 20 minutos, preferentemente durante una duración de 12 a 18 minutos y lo más preferiblemente durante una duración de aproximadamente 15 minutos.

Fue sorprendente que la adición del catalizador después de la etapa de emulsión o suspensión condujera a un aumento significativo de la estabilidad de la cápsula. Las cápsulas producidas de esta manera presentan una estabilidad significativamente mayor, incluso después de 10 días a 50 °C, y una reducción significativa del aceite de perfume libre en comparación con las cápsulas de comparación, comparado con las microcápsulas producidas sin la adición de un catalizador.

Se pudieron producir cápsulas especialmente estables con el catalizador diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).

A la primera etapa de polimerización y/o reticulación (a) en el procedimiento según la invención le sigue otra etapa de polimerización y/o reticulación (b), es decir, la segunda, mediante la adición de al menos un donante de grupo hidroxilo a la emulsión o dispersión de aceite en agua obtenida en la etapa de procedimiento (a4), para seguir construyendo la envoltiente de cápsula o pared de cápsula.

El al menos un donante de grupo hidroxilo es preferentemente un poliol que presenta dos o más grupos hidroxilo funcionales, con solubilidad en agua de buena a muy buena a temperaturas de más de 40 °C.

5 El donante de grupo hidroxilo está seleccionado del grupo que consiste en glicerol, propilenglicol, 1,3,5-trihidroxibenceno, almidones, almidones modificados, derivados de la celulosa como la hidroxietilcelulosa, en particular la hidroxietilcelulosa cuaternizada, o carboximetilcelulosa, goma arábica (tipo Senegal y tipo Seyal) y mezclas de las mismas. Se prefieren el glicerol y almidón; lo más preferible es el glicerol.

10 El almidón utilizado en el procedimiento según la invención está seleccionado del grupo que consiste en almidón de maíz, almidón de patata, almidón de centeno, almidón de trigo, almidón de cebada, almidón de avena, almidón de arroz, almidón de guisante, almidón de tapioca y mezclas de los mismos.

15 Los almidones modificados son preferentemente almidones modificados químicamente, a saber, almidones modificados con ácido, almidones modificados con álcali, almidones oxidados, almidones acetilados, almidones succinados o almidones ocentilsuccinados.

Según la presente invención, también se puede utilizar una combinación de dos donantes de grupo hidroxilo diferentes mencionados anteriormente para la producción de la microcápsula según la invención.

20 Dependiendo del tamaño, los donantes de grupos hidroxilo mencionados anteriormente presentan diferentes velocidades de reacción con los grupos isocianato del al menos un poliisocianato. Por ejemplo, debido a su tamaño, el glicerol reacciona más rápidamente con los grupos isocianato que, por ejemplo, el almidón.

25 Por tanto, se ha demostrado que una combinación particularmente ventajosa es el glicerol con almidón o con almidón modificado o la combinación de glicerol con hidroxietilcelulosa cuaternizada o goma arábica tipo Seyal; con tales combinaciones se aprovechan las propiedades descritas anteriormente de ambos donantes de grupos hidroxilo: alta velocidad de reacción del glicerol, por un lado, y número de grupos funcionales polimerizables del almidón, por otro lado.

30 Mediante la reacción del al menos un poliisocianato y/o isotiocianato con los grupos hidroxilo del donante de grupo hidroxilo se forma otra, es decir, una segunda, matriz de reticulación o segundas unidades de reticulación para construir o configurar la envoltura de cápsula o pared de cápsula, cuya estructura se puede derivar de forma análoga a las primeras unidades de reticulación a partir de poliisocianatos y coloides protectores, como se ha descrito anteriormente.

35 La reacción de poliadición del al menos un poliisocianato con el donante de grupo hidroxilo, resulta en una formación de los llamados puentes de uretano (-NH-CO-C-) mediante la adición de los grupos hidroxilo del donante de grupo hidroxilo (-OH) al átomo de carbono del enlace carbono-nitrógeno de los grupos poliisocianato (-N=C=O).

40 Mediante la configuración de tales unidades de reticulación de poliuretano adicionales, las primeras unidades de reticulación de poliurea formadas en la primera etapa de polimerización y/o reticulación (a4) se reticularan y compactan adicionalmente.

45 Para obtener reticulaciones especialmente eficientes, densas y estables, la segunda etapa de polimerización y/o reticulación (b) con el donante de grupo hidroxilo se realiza a temperaturas entre 40 °C y 60 °C, y preferentemente a temperaturas entre 45 °C y 55 °C, aún más preferiblemente a temperaturas entre 45 °C y 50 °C.

Además, es preferible que la etapa de la reticulación adicional se realice mediante la adición del donante de grupo hidroxilo a velocidades de agitación de 900 rpm a 1700 rpm, preferiblemente de 1000 rpm a 1300 rpm.

50 En este contexto se ha comprobado que una adición del donante de grupo hidroxilo en forma acuosa conduce a reticulaciones especialmente estables y, por lo tanto, a envolturas de cápsula o paredes de cápsula especialmente estables. La concentración del donante de grupo hidroxilo en la solución acuosa es preferiblemente del 10 % al 70 % y aún más preferiblemente la concentración del donante de grupo hidroxilo en la solución acuosa es del 40 % al 60 %.

55 A la segunda etapa de reticulación (b) en el procedimiento según la invención le sigue otra etapa de polimerización y/o reticulación (c), es decir, la tercera. En esta tercera etapa de reticulación, a la emulsión de aceite en agua obtenida en la etapa de reticulación (b) se le pone al menos otro aminoácido, es decir, un segundo.

60 El al menos un segundo aminoácido está seleccionado del grupo que consiste en arginina, histidina, ácido aspártico, lisina, glicina, alanina, prolina, cisteína, glutamina, leucina, serina, triptófano, valina, treonina, ornitina, ácido úrico, así como mezclas de los mismos.

65 Los aminoácidos mencionados anteriormente son compuestos con al menos un grupo amino en la cadena lateral y, por lo tanto, presentan una funcionalidad para la polimerización y/o reticulación con el al menos un poliisocianato.

De los aminoácidos mencionados anteriormente, los aminoácidos que reaccionan de forma básica, como la histidina, lisina o arginina, o sus análogos de clorhidrato, son particularmente preferidos debido a su alta reactividad y sus valores de pH, tanto como aminoácidos como también como clorhidrato.

- 5 En el procedimiento según la invención, se prefiere especialmente la arginina como agente de reticulación debido a su solubilidad en agua.

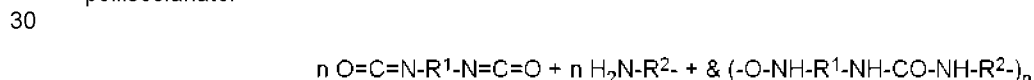
El uso de aminoácidos o clorhidratos de aminoácido como agente de reticulación es especialmente ventajoso desde el punto de vista medioambiental con respecto a la biodegradabilidad y la biocompatibilidad.

- 10 El segundo aminoácido se añade a la emulsión o dispersión como tal, por ejemplo, como un sólido, o preferiblemente en forma de una solución acuosa. El segundo está contenido en la solución acuosa en una concentración de 0,5 a 2 mol/l, preferentemente de 1 mol/l.

- 15 La cantidad de al menos un segundo aminoácido o del clorhidrato de aminoácido se ajusta típicamente de tal manera que para cada mol de grupo isocianato se añaden 1 a 3 mol de grupos amino, preferiblemente 1 a 2 moles de grupos amino.

- 20 La adición del segundo aminoácido o del clorhidrato de aminoácido se realiza preferentemente a una velocidad de agitación de 500 rpm a 2000 rpm, de forma especialmente preferida a 1000 rpm a 1500 rpm y a una temperatura de 60 a 80 °C, preferentemente de 60 °C.

- 25 Mediante la adición de un segundo aminoácido, en el procedimiento según la invención se forman una tercera matriz de reticulación o terceras unidades de reticulación para construir la envoltente de cápsula o pared de cápsula. Estas terceras unidades de reticulación se basan en la reacción de poliadición de polímeros u oligómeros individuales del poliisocianato o de los poliisocianatos con el aminoácido para la formación de una envoltente de cápsula o pared de cápsula a base de una estructura de poliurea. La formación del enlace de poliurea o estructura de poliurea se realiza mediante poliadición del (los) grupo(s) amino (-NH₂) del al menos un aminoácido al grupo isocianato del al menos un poliisocianato:



- 35 Mediante la formación de unidades de reticulación de poliurea adicionales de este tipo se reticulan y compactan adicionalmente las unidades de reticulación de poliurea y unidades de reticulación de poliuretano formadas en la primera y segunda etapa de polimerización y/o reticulación (a4) y (b).

- 40 La tercera reticulación en el procedimiento según la invención se lleva a cabo durante una duración de aproximadamente 10 minutos a 20 minutos, preferentemente durante una duración de 12 a 18 minutos y lo más preferiblemente durante una duración de aproximadamente 15 minutos.

La tercera etapa de reticulación se realiza a una temperatura de 60 a 80 °C, preferentemente de 60 °C.

- 45 Mediante la combinación de la primera etapa de polimerización o reticulación entre poliisocianato y un primer aminoácido, la segunda etapa de polimerización o reticulación entre poliisocianato y donante de grupo hidroxilo y la tercera etapa de polimerización o reticulación entre poliisocianato y un segundo aminoácido se pueden generar unidades de reticulación de poliurea y poliuretano o matrices de reticulación que forman la envoltente de cápsula o la pared de cápsula. Las primeras, segundas y terceras unidades de reticulación de poliurea y poliuretano también se reticulan espacialmente entre sí y entre sí en el procedimiento según la invención mediante las etapas de reticulación secuenciales.

- 50 Cuanto mayor sea el número de grupos funcionales de reticulación, tanto mayor será la reticulación espacial y tanto más estable será la envoltente de cápsula o pared de cápsula resultante de la microcápsula. Además del número de grupos funcionales, la longitud de cadena de los componentes individuales influye significativamente en las propiedades mecánicas, es decir, la estabilidad de las cápsulas. Por ejemplo, el gran número de grupos hidroxilo en el almidón permite la configuración de reticulaciones espacialmente particularmente pronunciadas. La envoltente de cápsula de cadena más larga o los módulos de pared de cápsula, por ejemplo, los poliisocianatos, conducen a la formación de envoltentes de cápsula o paredes de cápsula más estables.

- 60 Durante las etapas de reticulación descritas anteriormente, la potencia de agitación se reduce, preferiblemente a una velocidad de agitación de aproximadamente 800 a 1200 rpm, para no romper inmediatamente las unidades de reticulación que se forman para configurar la envoltente de cápsula.

- 65 Después de la tercera etapa de polimerización o reticulación y de la reticulación y configuración completas de la envoltente de cápsula o pared de cápsula, las cápsulas producidas según el procedimiento según la invención se presentan como microcápsulas crudas en forma de una dispersión acuosa o una suspensión/lodo.

Después de la reticulación, las microcápsulas en el lodo todavía presentan una envoltura flexible que no posee una estabilidad especial y, por lo tanto, se rompe fácilmente. Con este fin se lleva a cabo un endurecimiento de la envoltura de las microcápsulas. El endurecimiento se realiza preferiblemente elevando gradualmente la dispersión de microcápsulas a una temperatura de al menos 60 °C, preferentemente a una temperatura en el rango de 60 a 65 °C, hasta un máximo del punto de ebullición de la dispersión de microcápsulas. El endurecimiento se lleva a cabo habitualmente durante un periodo de tiempo de al menos 60 minutos, preferiblemente de 2 a 4 horas.

Adicionalmente, es ventajoso añadir sustancias a la fase acuosa externa para el endurecimiento. Para ello, se utilizan taninos vegetales naturales del tipo de los taninos, que químicamente son proantocianidinas, como las que se encuentran en las plantas perennes, arbustos y hojas dicotiledóneas, especialmente en los trópicos y subtrópicos. Los terpenos presentan por lo general pesos moleculares en el rango de 500 a 3000 KDa. Un ejemplo preferido de un tanino adecuado es la corigallina. Para el endurecimiento se añade una preparación acuosa de los taninos a la dispersión acuosa que contiene las microcápsulas crudas. Por lo general, los taninos se añaden en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 % en peso y preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 % en peso, con respecto a las microcápsulas.

Después de la etapa de endurecimiento (d) del procedimiento según la invención se añade a la dispersión de microcápsulas o lodo de microcápsulas en otra etapa del procedimiento (e) al menos un agente separador, que se extiende sobre la envoltura de microcápsula o pared de microcápsula o se almacena preferentemente en la envoltura de microcápsula o pared de microcápsula.

El agente separador es tradicionalmente sustancias líquidas o pastosas que evitan la adhesión entre dos materiales. En el caso de la presente invención se trata de sustancias que se almacenan en la envoltura de microcápsula o pared de microcápsula y forman enlaces iónicos o incluso covalentes con las estructuras de reticulación existentes del material de la cápsula a través de grupos funcionales, por ejemplo, grupos OH o grupos COOH.

El al menos un agente separador que se utiliza en el procedimiento según la invención está seleccionado del grupo que se compone de ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos y ceras animales y vegetales.

Los ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos alifáticos con una cadena de carbono en su mayoría no ramificada. Los ácidos grasos se diferencian por el número de átomos de carbono (longitud de cadena) y, en el caso de los ácidos grasos insaturados, por el número y la posición de los dobles enlaces. Debido a su longitud de cadena, los ácidos grasos se pueden dividir en ácidos grasos de cadena corta (de hasta 6 a 8 átomos de C), de cadena media (de 8 a 12 átomos de C) y de cadena larga (de 13 a 21 átomos de C).

Los alcoholes grasos son alcoholes alifáticos, de cadena larga, monovalentes, en su mayoría primarios. Los restos de hidrocarburos en los alcoholes grasos nativos a menudo no son ramificados, los alcoholes grasos sintéticos a menudo también son ramificados. La cadena de carbono presenta de 6 a 30 átomos de carbono y también puede ser monoinsaturada o poliinsaturada. Los alcoholes grasos se encuentran en las ceras naturales, unidos como ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo, en la cera de lana o cetina, y a menudo se denominan alcoholes de cera.

La cera es un compuesto orgánico que se funde a más de 40 °C y luego forma un líquido de baja viscosidad. Las ceras pueden ser muy diferentes en su composición química y origen. Los componentes principales de estas mezclas de sustancias son los ésteres de ácidos grasos con alcoholes primarios alifáticos de cadena larga, los llamados alcoholes grasos. Estos ésteres difieren en su estructura de las grasas y aceites grasos, que son triglicéridos con ácidos grasos. Además, estas ceras todavía contienen ácidos carboxílicos alifáticos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos libres, de cadena larga. Las ceras pueden ser de origen animal o vegetal.

El al menos un agente separador en el procedimiento según la invención está seleccionado preferentemente del grupo que consiste en:

- ácidos carboxílicos de cadena larga, alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 12 a 30 átomos de C (ácidos grasos), en particular ácido láurico (12:0), ácido tridecanoico (13:0), ácido mirístico (14:0), ácido pentadecanoico (15:0), ácido palmítico (16:0), ácido margarínico (17:0), ácido esteárico (18:0), ácido nonadecanoico (19:0), ácido araquico (20:0), ácido behénico (21:0), ácido fenólico (22:0), ácido lignocérico (24:0), ácido cerotínico (26:0), ácido montánico (28:0) y ácido melísico (30:0); ácido miristoleico (14:1), ácido palmitoleico (16:1), ácido margaroleico (17:1), ácido petroselinico (18:1), ácido oleico (18:1), ácido eláidico (18:1), ácido vaccénico (18:1), ácido gadoleico (20:1), ácido gondoico (20:1), ácido cetoleico (22:1), ácido erúico (22:1), ácido nervónico (24:1), ácido linoleico (18:2), ácido alfa-linolénico (18:3), ácido gamma-linolénico (18:3), ácido calendúlico (18:3), ácido punícico (18:3), ácido alfa-eleosteárico (18:3), ácido beta-eleosteárico (18:3), ácido estearidónico (18:4), ácido araquidónico (20:4), ácido eicosapentaenoico (20:5), ácido docosatetraenoico (ADA) (22: 4), ácido docosapentaenoico (DPA-3) (22:5), ácido docosahexaenoico (22:6) y ácido tetracosahexaenoico (24:6); ácido fitánico;
- alcoholes primarios de cadena larga, alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados con 12 a 30 átomos de C (alcoholes grasos), en particular alcohol laurílico (12:0), alcohol miristílico (14:0), alcohol palmitílico (16:0), alcohol margarílico (17:0), alcohol estearílico (18:0), alcohol araquidílico (20:0), alcohol behenílico (22:0), alcohol lignocerílico

(24:0), alcohol cerílico (26:0), alcohol montanílico (28:0) y alcohol melisílico (30:0); alcohol palmitoleílico (16:1), alcohol oleílico (18:1), alcohol elaedílico (18:1), alcohol linoleico (18:2), alcohol gamma-linolénico (18:3);

- ésteres de ácidos carboxílicos saturados alifáticos de cadena larga con 12 a 30 átomos de carbono con alcoholes primarios alifáticos de cadena larga con 12 a 30 átomos de carbono, en particular palmitato de laurilo, palmitato de miricilo, araquinato de cetilo y behenato de estearilo;

- ceras animales y vegetales, en particular cera de lana, cera de China, cera de abejas, cera de semillas de girasol, cera de salvado de arroz, cera de carnauba, cera de pinova, cera de colza, cera de soja, cera de candelilla, aceite de jojoba, cera de corcho, cera de guaruma, cera de algodón, cera de lino, cera de turba, cera de rosas, cera de jazmín, cera de peetha de calabaza, así como cera de mirto (*Myrica cerifera*), cera de chufa, cera de bayas;

así como mezclas de dos o varios de los agentes separadores mencionados anteriormente.

De los ácidos carboxílicos enumerados anteriormente, se prefieren los ácidos grasos saturados. El más preferido en el procedimiento según la invención es el uso de las ceras animales y vegetales especificadas anteriormente debido a sus puntos de fusión más bajos, que facilitan su instalación en la envoltente de microcápsula o en la pared de microcápsula.

El al menos un agente separador presenta una doble funcionalidad: El almacenamiento del agente separador en la envoltente de microcápsula o pared de microcápsula y la formación de enlaces iónicos o covalentes del agente separador con las unidades de reticulación o matrices de reticulación provoca, por un lado, una estabilización adicional de la envoltente de microcápsula. Por otro lado, mediante el almacenamiento del agente separador en la envoltente de microcápsula o pared de microcápsula se generan puntos de rotura controlada para la degradabilidad de la envoltente de microcápsula, es decir, puntos en la pared de microcápsula que están diseñados de tal manera que allí se produce primero una degradación del material de microcápsula. De este modo se facilita la degradabilidad de la envoltente de microcápsula o pared de microcápsula. El uso de un agente separador que estabiliza la cubierta de microcápsula o pared de microcápsula también permite reducir otros materiales de la pared de cápsula que son menos o no biodegradables en absoluto.

El agente separador se añade a la dispersión de microcápsulas o lodo de microcápsulas en una cantidad del 1 al 10 % en peso, con respecto a la envoltente de cápsula. Preferentemente, el agente separador se añade en una cantidad de 2 a 5 % en peso, con respecto a la envoltente de cápsula.

El al menos un agente separador se añade a la dispersión de microcápsulas o lodo de microcápsulas a una temperatura de al menos 60 °C hasta un máximo del punto de ebullición de la dispersión de microcápsulas, preferentemente a una temperatura de 80 °C. A esta temperatura, el agente separador está presente en una forma líquida o fundida, de modo que se puede fundir fácilmente en las estructuras de reticulación existentes de la envoltente de cápsula y almacenarse en ellas.

Después de la adición del al menos un agente separador se realiza una etapa del endurecimiento posterior de las microcápsulas de poliurea/poliuretano obtenidas en la etapa (f), preferentemente a una temperatura de al menos 60 °C a 100 °C y concretamente durante una duración de 60 a 240 minutos.

Después del endurecimiento, las microcápsulas producidas según el procedimiento según la invención están presentes como dispersión en agua, que también se designa como dispersión de microcápsulas o lodo de microcápsulas. En esta forma, las microcápsulas ya están disponibles para la venta.

Para evitar una segregación o separación de fases de una suspensión de este tipo y, por lo tanto, lograr una alta estabilidad de almacenamiento, ha demostrado ser ventajoso que la suspensión presente una viscosidad de 12 a 1500 mPas. Para obtener la viscosidad deseada de la suspensión se utiliza preferentemente un agente espesante.

Como espesantes se utilizan preferentemente goma xantana, goma diutana; carboximetilcelulosa (CMC), celulosa microcristalina (MCC) o goma guar.

Para mejorar la durabilidad se añade opcionalmente uno o varios conservantes al lodo de microcápsulas o se seca el lodo de microcápsulas.

Como conservante se utilizan preferentemente 1,2-hexanodiol, 1,2-octanodiol o parmetol.

Alternativamente a ello, las microcápsulas se separan y se secan con finalidades de conservación.

Básicamente, para ello entran en consideración procedimientos como la liofilización, pero se prefiere un secado por pulverización, por ejemplo, en el lecho fluidizado. A este respecto, ha demostrado ser ventajoso añadir a la dispersión a temperaturas de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 °C y preferentemente aproximadamente 40 °C otros polisacáridos, preferentemente dextrinas y en particular maltodextrinas, que apoyan el proceso de secado y protegen las cápsulas durante este proceso. A este respecto, la cantidad de uso de los polisacáridos puede ser de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 % en peso y preferentemente de aproximadamente 80 a

aproximadamente 120 % en peso, con respecto a la masa de la cápsula, en la dispersión.

El secado por pulverización en sí mismo se puede llevar a cabo de forma continua o por lotes en sistemas de pulverización convencionales, donde la temperatura de entrada es de aproximadamente 170 a aproximadamente 200 °C y preferentemente de aproximadamente 180 a 185 °C y la temperatura de salida es de aproximadamente 70 a aproximadamente 80 °C y preferentemente de aproximadamente 72 a 78 °C.

Un criterio importante para la empleabilidad de las microcápsulas es la relación en peso entre el material del núcleo y el material de la pared de cápsula. Mientras que, por un lado, se busca la mayor proporción posible de material del núcleo para permitir la mayor utilidad posible de las cápsulas, por otro lado, es necesario que las cápsulas presenten una proporción suficiente de material de la pared de cápsula para garantizar la estabilidad de las cápsulas.

Según la invención, he demostrado que es especialmente ventajoso que las microcápsulas estén configuradas de tal manera que presenten una relación en peso del material del núcleo con respecto al material de la pared de cápsula, que está en 50:50 a 90:10, preferentemente a 70:30 a 80:20.

Las microcápsulas producidas según el procedimiento según la invención se pueden caracterizar a través del valor $d(0,5)$ de su distribución de tamaño, es decir, que el 50 % de las cápsulas producidas son más grandes, el 50 % de las cápsulas son más pequeñas que este valor.

Las microcápsulas según la invención se produjeron a partir de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron lisina*HCl como primer aminoácido, glicerol como donante de grupos hidroxilo y arginina como segundo aminoácido. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector un almidón modificado; para ello se añadió cera de abejas como agente separador.

Para determinar el tamaño de partícula, en el marco de un proceso dinámico, las microcápsulas según la invención se dispersan en agua y luego se determina el tamaño de partícula mediante difracción láser. Dependiendo del tamaño de la cápsula, el rayo láser se refracta de manera diferente y, por lo tanto, se puede convertir en un tamaño. Para ello se utilizó la teoría de Mie. Para la medición de partículas se utilizó un MALVERN Mastersizer 3000.

Las microcápsulas según la invención se caracterizan porque presentan una distribución del tamaño de partícula con un valor $d(0,5)$ de 10 μm a 100 μm , preferentemente un valor $d(0,5)$ de 20 μm a 65 μm . Las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes de microcápsulas según la invención y microcápsulas del estado de la técnica se ilustran en la figura 2.

La comparación directa de las microcápsulas muestra que con el procedimiento según la invención se pueden obtener microcápsulas igualmente buenas con la misma distribución de tamaño de partícula que con las microcápsulas del estado de la técnica, basadas en estructuras de poliurea/poliuretano sin agente separador.

En la figura 3 están representadas las imágenes por infrarrojos de las microcápsulas según la invención y de las microcápsulas del estado de la técnica.

Las microcápsulas según la invención se produjeron a partir de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron lisina*HCl como primer aminoácido, glicerol como donante de grupos hidroxilo y arginina como segundo aminoácido. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector un almidón modificado; para ello se añadió cera de abejas como agente separador. Las microcápsulas del estado de la técnica son microcápsulas a base de poliurea/poliuretano sin agente separador.

En el gráfico se pueden ver diferencias claras de las bandas, especialmente en el área de huellas dactilares. A 1050 cm^{-1} se puede reconocer una banda significativamente más intensa en comparación con el estado de la técnica, que se debe a los poliuretanos y también al poliéster. Los poliésteres provienen, por un lado, de los enlaces éster del almidón ocentilsuccinado y, por otro lado, de los enlaces éster del agente separador (por ejemplo, de la cera). A 1170 cm^{-1} , la banda se puede asignar a un poliéster. La doble vibración en el rango de 2500 a 3000 cm^{-1} indica una mayor proporción de cadenas de carbono que resultan del agente separador. La comparación de los espectros IR muestra además que tanto las microcápsulas según la invención como también las microcápsulas del estado de la técnica se componen de un polímero de poliurea/poliuretano.

El procedimiento según la presente invención para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano se caracteriza ventajosamente, entre otras cosas, por el hecho de que las etapas de reticulación individuales se llevan a cabo de forma independiente del valor de pH. Por lo tanto, el procedimiento según la invención es más sencillo en la realización en comparación con el procedimiento de encapsulación según el estado de la técnica.

A pesar de una realización más sencilla y más corta, con el procedimiento según la invención se pueden producir microcápsulas con un mejor rendimiento, es decir, sin déficit o pérdida en la funcionalidad de las microcápsulas, tal como, por ejemplo, propiedades olfativas y propiedades secundarias positivas, tal como, por ejemplo, alta estabilidad, a saber, la capacidad de retención del agente activo.

La realización independiente del valor de pH de las etapas de reticulación también permite ventajosamente la encapsulación de agentes activos lipófilos que presentan una funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster. Con una envoltiente de cápsula a base de poliisocianato del estado de la técnica, normalmente solo se pueden envolver agentes activos seleccionados. Por el contrario, la encapsulación con poliisocianatos según el estado de la técnica no es adecuada para la encapsulación de fragancias o aceites de fragancia con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster. En la encapsulación a un pH alcalino, los ácidos carboxílicos se desprotonan, los aldehídos oxidados (ácidos carboxílicos) se saponifican de forma análoga y los ésteres se saponifican, con lo que se produce una pérdida de los agentes activos lipófilos y, por otro lado, la emulsión obtenida se vuelve inestable. Por lo tanto, el uso de una microencapsulación de este tipo es limitado con respecto a los agentes activos y, por lo tanto, solo es adecuado, por ejemplo, para un pequeño espectro de fragancias o aceites de fragancia, mientras que dicho procedimiento de microencapsulación para fragancias o aceites de fragancia con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster se excluye. Sin embargo, las fragancias con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster se encuentran entre los representantes más importantes de las fragancias y los aceites de fragancia. Las etapas de reticulación independientes del valor de pH en el procedimiento según la invención permiten, por lo tanto, la encapsulación efectiva de tales perfumes o aceites de perfume lipófilos.

Con el procedimiento según la invención es posible separar mediante polimerización interfacial unidades de reticulación a base de poliurea y poliuretano o matrices de reticulación definidas alternativamente alrededor del núcleo, que comprende el (los) agente(s) activo(s) lipófilo(s), y de este modo generar la estructura de una pared de cápsula o envoltiente de cápsula estable. Los componentes principales de la envoltiente de cápsula o pared de cápsula forman básicamente matrices o unidades de reticulación de poliurea o poliuretano. Además, el coloide protector (por ejemplo, almidón) también puede estar presente a través de enlaces de poliuretano en la envoltiente de cápsula o pared de cápsula. Mediante el almacenamiento de un agente separador en la envoltiente de cápsula o pared de cápsula, la envoltiente de cápsula o pared de cápsula se estabiliza aún más.

Además, el procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que preferentemente se polimerizan y/o reticulan coloides protectores, aminoácidos, donantes de grupos hidroxilo como componentes principales y poliisocianatos a través de mecanismos catalizados específicamente y, por lo tanto, permiten la producción de microcápsulas biodegradables de base biológica a base de polímeros biocompatibles. A diferencia de las microcápsulas del estado de la técnica, donde los poliisocianatos constituyen una gran parte del material de envoltiente de la cápsula, aquí se encuentra exactamente lo contrario: Los poliisocianatos ya no funcionan como material principal en las microcápsulas según la invención, sino que sirven exclusivamente como reticulantes de los aminoácidos y de los demás componentes mencionados anteriormente.

Por lo tanto, el procedimiento según la invención permite sustituir una parte del poliisocianato por materiales de pared biodegradables, tal como, por ejemplo, coloides protectores, aminoácidos, donantes de grupos hidroxilo y agentes separadores, y con ello reducir la proporción de poliisocianato, sin que de este modo se produzca un déficit o una pérdida en la funcionalidad de las microcápsulas, tal como, por ejemplo, propiedades olfativas y propiedades secundarias positivas, tal como, por ejemplo, alta estabilidad, es decir, la capacidad de retención del agente activo. Por lo tanto, con el procedimiento según la invención se pueden producir microcápsulas que, por un lado, presentan una excelente funcionalidad y, al mismo tiempo, son adecuadamente biodegradables.

Sorprendentemente, se ha descubierto que con el procedimiento según la invención se pueden producir microcápsulas con una cantidad reducida de poliisocianato hasta en un 60 %, sin que de este modo se produzca un déficit o una pérdida de estabilidad de las microcápsulas obtenidas, como se muestra en los ejemplos de realización siguientes. De este modo se pueden preparar microcápsulas con una cantidad reducida de sustancia de partida isocianato con una cantidad constante de agente activo a encapsular.

En otro aspecto no reivindicado se mencionan microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables, que se producen según el procedimiento según la invención.

Las microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables están caracterizadas porque están constituidas por o comprenden:

- (i) un núcleo que comprende al menos un agente hidrófobo; y
- (ii) una envoltiente de cápsula de una polimerización y/o reticulación alterna de unidades de poliisocianato con grupos amino funcionales y grupos hidroxilo, que comprende:

- un producto de reacción de una primera polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato, en presencia al menos de un coloide protector con al menos un primer aminoácido o un clorhidrato de aminoácido, otra segunda polimerización y/o reticulación con al menos un donante de grupo hidroxilo, y otra tercera polimerización y/o reticulación con al menos un segundo aminoácido; y
- al menos un agente separador.

La polimerización y/o reticulación alterna de unidades de poliisocianato con grupos amino o grupos hidroxilo

funcionales da como resultado una pared de cápsula estable de matrices de reticulación o unidades de reticulación alternas definidas y densas y por lo tanto estables a base de poliuretano y poliurea.

En una forma de realización preferida, la envoltente de cápsula de la microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable según la invención comprende o se compone de:

(α) una primera matriz de reticulación o primeras unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos de poliisocianato con al menos un coloide protector y al menos un primer aminoácido;

(β) una segunda matriz de reticulación o segundas unidades de reticulación de una reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos poliisocianato con al menos un donante de grupo hidroxilo;

(γ) una tercera matriz de reticulación o unidades de reticulación de una reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos de poliisocianato con al menos un segundo aminoácido; y

(δ) al menos un agente separador.

En la primera matriz de reticulación o las primeras unidades de reticulación de la envoltente de cápsula de la microcápsula según la invención se trata de una red a base de poliurea. En la segunda matriz de reticulación o las segundas unidades de reticulación se trata de una red a base de poliuretano y en la tercera matriz de reticulación o las terceras unidades de reticulación se trata de otra red a base de poliurea. La composición de las matrices de reticulación o unidades de reticulación de poliurea y poliuretano depende del poliisocianato utilizado y del agente de reticulación utilizado, es decir, coloide protector, primer aminoácido, donante de grupo hidroxilo y segundo aminoácido.

Además de la formación de poliuretano y formación de poliurea descritas anteriormente, en las etapas de reticulación descritas anteriormente se generan debido a la reactividad de los subproductos de poliisocianatos, por ejemplo, urea, alofanato, biuret, uretidión, carbodiimida, uretonimina, etc., tal como se describen en M.F. Sonnenschein, Introduction to Polyurethane Chemistry, Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends, First Edition, 2015, John Wiley & Sons, páginas 105 a 126. Estos subproductos forman parte de la envoltente de cápsula o pared de cápsula.

Mediante la construcción de la pared de cápsula, basada en varias matrices de reticulación o unidades de reticulación individuales definidas y alternas, es posible producir microcápsulas especialmente estables con un rendimiento sensorial excelente, mientras que al mismo tiempo es posible una reducción significativa de los componentes de la envoltente. Por último, la estabilidad de la envoltente de cápsula también se ve favorecida por el almacenamiento de un agente separador.

Sorprendentemente, las cápsulas de fragancia de poliurea/poliuretano, que se produjeron según el procedimiento según la invención, presentan una mayor estabilidad y una reducción de la fuga accidental de aceite de perfume, como se muestra en los siguientes ejemplos de realización, lo que se puede atribuir en particular a una encapsulación más eficiente de las sustancias aromáticas.

Sorprendentemente, se ha descubierto que con el procedimiento según la invención se pueden producir microcápsulas que, en comparación con las microcápsulas de poliurea/poliuretano del estado de la técnica, presentan una mejor estabilidad en el factor de al menos 1,5, preferiblemente al menos 2, como se ilustra en los siguientes ejemplos de realización.

Las microcápsulas según la invención también presentan un contenido de agente activo hidrófobo libre del 0,5 % en peso o menos, preferentemente un contenido de $\leq 0,3$ % en peso o menos, y aún más preferiblemente un contenido de $\leq 0,2$ % en peso.

Además, las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención muestran una mejora significativa en el rendimiento sensorial (liberación de fragancia) en comparación con las cápsulas del estado de la técnica, que pueden atribuirse a la encapsulación estable de agentes activos y a las bajas pérdidas de agentes activos asociados a ello. Por lo tanto, las microcápsulas según la invención muestran una intensidad sensorial significativamente mayor cuando se libera fragancia al abrir las cápsulas por fricción mecánica o presión, como se ilustra en la figura 5. Las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención muestran una mejora clara en el rendimiento sensorial (liberación de fragancia) en comparación con las cápsulas del estado de la técnica en un factor de al menos 1,5, preferentemente de al menos 1,75, aún más preferiblemente en un factor de al menos 2.

Con el aumento del grado de reticulación, es decir, con el aumento del contenido de poliisocianato, se eleva la estabilidad de las microcápsulas, pero al mismo tiempo también disminuye la capacidad de biodegradación de la envoltente de cápsula, como se ilustra en los ejemplos de realización. La figura 6 muestra en general la correlación entre la estabilidad de la microcápsula, el rendimiento y la bioconstrucción según grado de reticulación. Por ejemplo, con las microcápsulas muy estables, el rendimiento, por ejemplo, el rendimiento sensorial, es menor, ya que disminuye el número de microcápsulas que se rompen por frotamiento, presión, etc. y liberan los ingredientes activos.

Las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención presentan una cantidad reducida de poliisocianato de hasta un 60 %, en comparación con las microcápsulas de poliurea/poliuretano del estado de la técnica, sin que por

ello se produzca un déficit o una pérdida de estabilidad o en la carga con el agente activo a encapsular de las microcápsulas, como se muestra en los siguientes ejemplos de realización. Los isocianatos, a diferencia de las microcápsulas del estado de la técnica, ya no funcionan como material principal de la envoltura de cápsula o de la pared de cápsula, sino que sirven exclusivamente como reticulantes de los aminoácidos y de los otros componentes principales de la envoltura de cápsula, tal como, por ejemplo, coloide protector, donante de grupo hidroxilo. La proporción absoluta de poliisocianato de las microcápsulas descritas en el presente documento corresponde solo a una 1/60 parte de toda la cápsula, que comprende el (los) agente(s) activo(s). Suponiendo que las materias primas reaccionan cuantitativamente, se puede partir de que en el material de pared del 100 %, exactamente 1/5 del material de pared consiste en poliisocianato y que, debido a la pequeña cantidad donde están representadas, solo se puede considerar como un agente de reticulación.

Debido a la menor proporción de poliisocianato en la envoltura de cápsula o en la pared de cápsula y al uso de un agente separador, las microcápsulas según la invención son más biodegradables que las cápsulas según el estado de la técnica. Las microcápsulas según la invención, que se han producido utilizando un agente separador, presentan una biodegradabilidad significativamente mejor, como se muestra en los siguientes ejemplos de realización.

La biodegradabilidad es la capacidad de la materia orgánica para descomponerse en agua, dióxido de carbono (CO₂) y biomasa después de un tiempo establecido bajo condiciones definidas de temperatura, oxígeno y humedad en presencia de microorganismos u hongos.

Según la OECD 301F, una microcápsula se considera biodegradable inmediatamente si más del 60 % del material de la pared se degrada después de 28 días.

Las microcápsulas según la invención presentan una biodegradabilidad según la OECD 301 F después de 28 días de ≥ 20 %, preferentemente una biodegradabilidad de ≥ 50 %, aún más preferiblemente una biodegradabilidad de ≥ 70 % y lo más preferiblemente una biodegradabilidad de ≥ 90 %.

La microcápsula según la invención es además una cápsula universal con la que, según el estado actual, se puede encapsular un amplio espectro de sustancias aromáticas o aromatizantes, incluso sustancias aromáticas o aromatizantes, que presentan una funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster, de modo que no existen restricciones contra agentes activos individuales.

Debido a sus propiedades ventajosas, en particular su estabilidad y la liberación selectiva de los agentes activos, las microcápsulas según la invención son adecuadas para un amplio espectro de aplicaciones y, en particular, para su uso en productos para el hogar, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, productos de limpieza, potenciadores de fragancia, lociones de fragancia y potenciadores de fragancias, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos, recubrimientos de impresión para papel y similares.

Por lo tanto, la presente invención se refiere en otro aspecto al uso de las microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables según la invención o a una dispersión de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención para la producción de productos para el hogar, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, productos de limpieza, potenciadores de fragancia, lociones de fragancia o potenciadores de fragancias en forma líquida o sólida, cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos, recubrimientos de impresión para papel y similares.

Por último, la presente invención se refiere a productos para el hogar, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, productos de limpieza, potenciadores de aroma, lociones de fragancia y potenciadores de fragancias, cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos, recubrimientos de impresión para papel y similares, que comprenden las microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables según la invención o una dispersión de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención.

Ejemplos de realización

Las microcápsulas de poliurea/poliuretano biodegradables según la invención y sus propiedades ventajosas se describen con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo de realización n.º 1 - Comparación de materiales de pared

Tabla 1:

Componente	Estado de la técnica/ % *)	Según la invención *)
Isocianatos	4,8	1,8
Coloide protector	0,3	2,2
Primer aminoácido	-	1,3

Donante de grupo hidroxilo	-	2,7
Segundo aminoácido/amina de reacción básica	1,9	0,7
Ácido de cadena larga/ alcoholes/ésteres	-	3,6
*) Todos los datos de contenido con respecto a la microcápsula completa, incluido el aceite		

Las microcápsulas según la invención presentan una proporción significativamente menor de poliisocianato de hasta el 60 %. Los isocianatos, a diferencia de las microcápsulas del estado de la técnica, ya no funcionan como material principal y sirven exclusivamente como reticulantes de los aminoácidos y otros componentes de los materiales de la cápsula.

Ejemplo de realización n.º 2 - Estabilidad de cápsula

Los siguientes datos de estabilidad se refieren a un test a 40 °C en una formulación comercial, como potenciador de fragancia o suavizante.

Como cápsulas del estado de la técnica se eligieron cápsulas, cuyas paredes de cápsula se deben exclusivamente a una red de poliurea. En la producción de estas cápsulas, por lo general, no se utilizó ningún catalizador y la síntesis se realizó a un pH de 9. Como coloide protector se utilizó alcohol polivinílico.

Los aceites libres se determinaron dejando reposar la mezcla en isopropanol durante 30 segundos. A continuación, se determinó el contenido de aceite por medio de SPME.

Ejemplo 1 - Estabilidad de cápsula según agente separador

El comportamiento de los aceites libres se determinó por la variación del agente separador. Las microcápsulas según la invención se produjeron utilizando una mezcla de isocianato compuesta de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron lisina*HCl como primer aminoácido, glicerol como donante de grupos hidroxilo y arginina como segundo aminoácido. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector un almidón modificado. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. Las ceras utilizadas están enumeradas en la siguiente tabla. El almidón utilizado está presente en forma de succinato.

Tabla 2:

Ceras	Aceite libre/ %
Sin cera	0,61
Cera de abejas	0,09
Cera de carnauba	0,23
Cera de salvado de arroz	0,23
Cera de semillas de girasol	0,27

Obviamente, el uso de las ceras conduce a una resistencia mejorada a los disolventes extractivos. Las cápsulas se consideran estables con un aceite libre < 1 %. Cuanto menor sea el contenido de aceite libre, tanto más estable será la cápsula.

Ejemplo 2 - Estabilidad de cápsula según la composición de poliisocianato (comparación de un solo poliisocianato y combinación de dos poliisocianatos diferentes)

Las microcápsulas según la invención se produjeron utilizando diferentes poliisocianatos individuales o una combinación de dos poliisocianatos diferentes, carbonato de guanidinio, alcohol polivinílico como coloide protector con TomCap como aceite de perfume:

Tabla 3:

Isocianatos	Aceite libre/ %	3 días 50 °C en suavizante/ %	10 días 50 °C en suavizante/ %
Diisocianato de hexametileno/ Diisocianato de 4,4'-difetilmetano 80:	0,068	80	74
20 Diisocianato de hexametileno	0,065	43	32

Diisocianato de pentametileno	0,113	72	62
Diisocianato de 4,4'-difenilmetano	0,111	78	69

El uso de una combinación de dos isocianatos diferentes dio como resultado microcápsulas que superan una vez más la estabilidad de los sistemas de isocianato individual. De este modo se prefiere el uso de una mezcla de dos isocianatos diferentes.

Ejemplo 3 - Estabilidad de cápsula según la composición de poliisocianato (comparación de la mezcla de poliisocianato alifático-alifático y la mezcla de poliisocianato alifático-aromático)

Las microcápsulas según la invención se prepararon utilizando una mezcla de poliisocianato alifático-alifático y una mezcla de poliisocianato alifático-aromático como sigue:

Mezcla de poliisocianato alifático-alifático: diisocianato de pentametileno y diisocianato de hexametileno en una proporción de 50:50. Mezcla de isocianato alifático-aromático: diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metil-difenileno en una proporción de 75:25.

Además, se utilizaron lisina*HCl como primer aminoácido, glicerol como donante de grupos hidroxilo y arginina como segundo aminoácido. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector un almidón modificado. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. Como cera se utilizó cera de abejas. El almidón utilizado está presente en forma de succinato.

Tabla 4:

Mezcla de isocianato	Aceite libre/ %
alifático-alifático	0,49
alifático-aromático	0,09

Los aceites libres están muy por debajo del 1 % en ambas muestras, por lo que ambas cápsulas se consideran estables. La microcápsula de una mezcla de poliisocianato alifático-alifático es tan buena como una microcápsula de una mezcla de poliisocianato alifático-aromático.

Ejemplo de realización n.º 3 - Biodegradabilidad y aceite libre con respecto a la cantidad de reticulante (isocianatos)

El contenido de aceite libre se determinó como se describió anteriormente.

La biodegradabilidad según la OECD 301F se determinó como sigue: degradabilidad del material de pared en un inoculum no preadaptado, medida por respiración manométrica (consumo de oxígeno).

Tabla 5:

Cantidad de reticulante/ %	Aceite libre/ %	Biodegradabilidad/ % según OECD 301F en 28 días
4,3	0,13	30
3,2	0,22	42
2,0	0,71	96

La biodegradabilidad aumenta cuando disminuye la cantidad de isocianato (reticulante). Sorprendente en este caso es el muy pequeño aumento en el aceite libre, por lo que las cápsulas pueden considerarse estables.

Ejemplo de realización n.º 4 - Comparación de biodegradabilidades con y sin agente separador

Tabla 6:

Componente	Microcápsula sin agente separador/ %*)	Microcápsula con agente separador/ % *)
Isocianatos	1,8	1,7
Coloide protector	2,2	2,2
Aminoácido	1,4	1,3

Donante de grupo hidroxilo	2,7	2,6
Aminoácido	1,8	1,7
Agente separador	-	3,5
Biodegradabilidad del material de la pared de cápsula	6,7 % según la OECD 301F en un plazo de 28 días	96 % según la OECD 301F en un plazo de 28 días
*) Todos los datos de contenido con respecto a la microcápsula completa, incluido el aceite *) Datos de contenido con respecto a la cápsula, incluido el aceite		

Las cápsulas según la invención muestran que existe una biodegradabilidad del 96 %, por lo que el material de pared puede considerarse biodegradable de inmediato.

5 Ejemplo de realización n.º 6 - Comparación de la biodegradabilidad con respecto al sulfato de sodio y el control de la toxicidad

Con las microcápsulas según la invención del ejemplo de aplicación n.º 5, se probó la biodegradabilidad del material de pared según la OECD 301 F. Para ello, se utilizaron benzoato de sodio como control de proceso y una mezcla de microcápsulas según la invención y benzoato de sodio como control de toxicidad.

Replicación de test 1 y 2 = Cápsula según la invención

Replicación de control de procedimiento 1 y 2 = Sulfato de sodio

Control de toxicidad = combinación de cápsula según la invención y sulfato de sodio para controlar el efecto toxicológico

Los resultados del test se muestran en la figura 4.

Las cápsulas según la invención muestran que existe una biodegradabilidad del 96 % en promedio de dos muestras, por lo que el material de pared puede considerarse biodegradable de inmediato. El control de toxicidad también muestra una degradabilidad, con lo que se demuestra que el material de pared de la cápsula según la invención no es persistente.

25 Ejemplo de realización n.º 7 - Comparación de biodegradabilidades con y sin cera

Las microcápsulas según la invención se produjeron utilizando una mezcla de isocianato compuesta de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron lisina*HCl como primer aminoácido, glicerol como donante de grupos hidroxilo y arginina como segundo aminoácido. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector un almidón modificado. A continuación, se separó el material de pared mediante el uso de una centrifuga, un evaporador rotativo y una estufa de secado al vacío. Como fase a encapsular se utilizó acetato de etilo. Las ceras utilizadas se indican en la siguiente tabla. El almidón utilizado está presente en forma de succinato.

Tabla 7:

Ceras	Biodegradabilidad según OECD 301 F después de 28 días/ %
Sin cera	12
Cera de abejas	96
Cera de semillas de girasol	72

Según la OECD 301F, ambas cápsulas se consideran biodegradables mediante el uso de cera. El uso de las ceras es sorprendente en el sentido de que, a pesar de la pequeña cantidad de cera, la biodegradabilidad aumenta desproporcionadamente.

40 Ejemplo de realización n.º 8 - Test sensorial

Para la evaluación sensorial se compararon entre sí las microcápsulas según la invención con microcápsulas del estado de la técnica, es decir, de microcápsulas a base de estructuras de poliurea/poliuretano sin agente separador.

Las microcápsulas se producen a partir de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron lisina*HCl como primer aminoácido, glicerol como donante de grupos

hidroxilo y arginina como segundo aminoácido. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector un almidón modificado; para ello se añadió cera de abejas como agente separador.

- 5 La evaluación sensorial se llevó a cabo como sigue: Las microcápsulas mencionadas anteriormente se incorporaron a un suavizante con una concentración de aceite del 0,2 % en peso y luego se lavaron. Se ha olfateado en paños de fibras mixtas de algodón y poliéster.

- 10 12 sujetos de prueba han evaluado en una escala de 1 (sin olor) a 9 (olor muy fuerte) la intensidad de la fragancia de Paños de fibra mixta evaluados después del lavado. A este respecto, la liberación de la fragancia se realizó en tres etapas. La primera etapa describe el raspado de un paño no tratado. La segunda etapa describe el olido de un paño ligeramente amasado; para ello, el paño se sometió a una ligera carga mecánica, moviéndolo varias veces entre las manos y, por lo tanto, rompiendo las cápsulas. La tercera etapa describe el olido después de que los paños se hayan frotado fuertemente y, por lo tanto, las cápsulas se hayan roto.

- 15 Las microcápsulas según la invención tienen un rendimiento significativamente mejor, como se ilustra en la figura 5. Esto se puede atribuir a la modificación específica del sistema, porque mediante la separación de los diferentes polímeros de las unidades de reticulación y el uso de un agente separador se configuró una estructura envolvente definida, por lo que las cápsulas se adhieren mejor y huelen.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable, que comprende las siguientes etapas en este orden:

(a) realización de una primera etapa de polimerización y/o reticulación, que comprende:

(a1) facilitación de una fase no acuosa interna que comprende al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato y al menos un agente activo lipófilo a encapsular;

(a2) facilitación de una fase acuosa externa que comprende al menos un coloide protector y opcionalmente un emulsionante;

(a3) mezcla de la fase no acuosa interna y la fase acuosa externa obteniendo una emulsión de aceite en agua;

(a4) adición de al menos un primer aminoácido o de un clorhidrato de aminoácido y de un catalizador;

(b) realización de una segunda etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos un donante de grupo hidroxilo;

(c) realización de una tercera etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos un segundo aminoácido, en particular a una temperatura de al menos 60 °C, obteniendo una dispersión de microcápsulas;

(d) endurecimiento de la dispersión de microcápsulas a una temperatura de al menos 60 °C durante una duración de al menos 60 minutos;

(e) adición de al menos un agente separador y almacenamiento del agente separador en la envoltura de la microcápsula;

(f) después del endurecimiento de la microcápsula de poliurea obtenida en la etapa (e);

y opcionalmente:

(g) separación de la microcápsula de la dispersión de la microcápsula y, en su caso, secado de la microcápsula.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato se selecciona del grupo que consiste en: poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, hidroaromáticos, aromáticos o heterocíclicos, sus productos de sustitución, así como mezclas de los compuestos mencionados anteriormente, en particular donde el al menos un poliisocianato comprende dos poliisocianatos alifáticos o un poliisocianato alifático y uno aromático, en particular donde el al menos un poliisocianato comprende poliisocianato en estructura alternativamente monomérica, oligomérica o polimérica con diferente longitud de cadena.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 o 2, donde el al menos un agente activo lipófilo a encapsular se selecciona del grupo que consiste en fragancias, aromas, agentes de refrigeración, moduladores TRPV1 y TRPV3, un pesticida, un biocida, un insecticida, una sustancia del grupo de los repelentes, un aditivo alimentario, un agente activo cosmético, un agente activo farmacéutico, un colorante, un precursor de colorante; un producto agroquímico, un colorante, una pintura fluorescente, un abrillantador óptico, un disolvente, una cera, un aceite de silicona, un lubricante, sustancias para un recubrimiento de impresión para papel, así como mezclas de dos o varios de los agentes activos mencionados anteriormente.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 anteriores, donde el al menos un agente activo lipófilo a encapsular se selecciona del grupo que consiste en fragancias o aromas que presentan una funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, donde el coloide protector se selecciona del grupo que consiste en

- dioles, en particular etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, butanodiol isomérico, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y

- polioles, preferentemente trioles, en particular glicerol, así como sus productos de etoxilación y propoxilación, trimetilolpropano, así como sus productos de etoxilación y propoxilación, alcohol polivinílico y sus derivados, en particular alcoholes polivinílicos funcionalizados con amonio o sulfonato, polifenoles, preferentemente 1,3,5-trihidroxibenceno, polisacáridos, en particular glucosa, almidones o almidones modificados químicamente,

mecánicamente y/o enzimáticamente, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, en particular hidroxietilcelulosa cuaternizada, o carboximetilcelulosa,

- polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilo de ácido maleico, lignosulfonatos de sodio, copolímeros de anhídrido maleico/estireno, copolímeros de etileno/anhídrido maleico, copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y ésteres de ácido de sorbitol polietoxilado, dodecilsulfato de sodio,

- polímeros animales y vegetales, en particular proteínas gelatina, resina de olibano, goma laca, lignina, quitosano, saponina,

así como mezclas de los compuestos mencionados anteriormente.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, donde el coloide protector se utiliza en combinación con almidón.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, donde el al menos un primer aminoácido se selecciona del grupo que consiste en arginina, histidina, lisina, triptófano, ornitina, clorhidrato de arginina, clorhidrato de histidina, clorhidrato de lisina, clorhidrato de triptófano, clorhidrato de ornitina y mezclas de los mismos.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 anteriores, donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste en diazobicio[2.2.2]octano, catalizador de bismuto, catalizador de estaño y mezclas de los mismos.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores, donde el donante de grupo hidroxilo es un poliol con dos o varios grupos hidroxilo funcionales, en particular glicerol, propilenglicol, 1,3,5-trihidroxibenceno, almidones, almidones modificados, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, en particular hidroxietilcelulosa cuaternizada, o carboximetilcelulosa, o mezclas de los mismos.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, donde el al menos un segundo aminoácido se selecciona del grupo que consiste en arginina, histidina, ácido aspártico, lisina, glicina, alanina, prolina, cisteína, glutamina, leucina, serina, triptófano, valina, treonina, ornitina y mezclas de los mismos.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 anteriores, donde el al menos un agente separador está seleccionado del grupo que consiste en

- ácidos carboxílicos de cadena larga, alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 12 a 30 átomos de C, en particular ácido láurico (12:0), ácido tridecanoico (13:0), ácido mirístico (14:0), ácido pentadecanoico (15:0), ácido palmítico (16:0), ácido margarínico (17:0), ácido esteárico (18:0), ácido nonadecanoico (19:0), ácido araquíico (20:0), ácido behénico (21:0), ácido fenólico (22:0), ácido lignocérico (24:0), ácido cerotínico (26:0), ácido montánico (28:0) y ácido melísico (30:0); ácido miristoleico (14:1), ácido palmitoleico (16:1), ácido margaroleico (17:1), ácido petroselinico (18:1), ácido oleico (18:1), ácido elaidico (18:1), ácido vaccénico (18:1), ácido gadoleico (20:1), ácido gondoico (20:1), ácido cetoleico (22:1), ácido erúico (22:1), ácido nervónico (24:1), ácido linoleico (18:2), ácido alfa-linolénico (18:3), ácido gamma-linolénico (18:3), ácido calendúlico (18:3), ácido punicico (18:3), ácido alfa-eleosteárico (18:3), ácido beta-eleosteárico (18:3), ácido estearidónico (18:4), ácido araquidónico (20:4), ácido eicosapentaenoico (20:5), ácido docosatetraenoico (ADA) (22:4), ácido docosapentaenoico (DPA-3) (22:5), ácido docosahexaenoico (22:6) y ácido tetracosahexaenoico (24:6); ácido fitánico;
- alcoholes primarios de cadena larga, alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados con 12 a 30 átomos de C (alcoholes grasos), en particular alcohol laurílico (12:0), alcohol miristílico (14:0), alcohol palmitílico (16:0), alcohol margarílico (17:0), alcohol estearílico (18:0), alcohol araquidílico (20:0), alcohol behenílico (22:0), alcohol lignocerílico (24:0), alcohol cerílico (26:0), alcohol montanílico (28:0) y alcohol melísico (30:0); alcohol palmitoleílico (16:1), alcohol oleílico (18:1), alcohol elaidílico (18:1), alcohol linoleico (18:2), alcohol gamma-linolénico (18:3);
- ésteres de ácidos carboxílicos saturados alifáticos de cadena larga con 12 a 30 átomos de carbono con alcoholes primarios alifáticos de cadena larga con 12 a 30 átomos de carbono, en particular palmitato de laurilo, palmitato de miricilo, araquinato de cetilo y behenato de estearilo; y
- ceras animales y vegetales, en particular cera de lana, cera de China, cera de abejas, cera de semillas de girasol, cera de salvado de arroz, cera de carnauba, cera de pinova, cera de colza, cera de soja, cera de candelilla, aceite de jojoba, cera de corcho, cera de guaruma, cera de algodón, cera de lino, cera de turba, cera de rosas, cera de jazmín, cera de peetha de calabaza, así como cera de mirto (*Myrica cerifera*), cera de chufa, cera de bayas;

así como mezclas de los agentes separadores mencionados anteriormente.

12. Microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable o dispersión de microcápsulas, donde la microcápsula comprende:

- (i) un núcleo que comprende al menos un agente activo hidrófobo; y
- (ii) una envoltura de cápsula de una polimerización y/o reticulación alternas de unidades de poliisocianato con grupos amino funcionales y grupos hidroxilo, que comprende:

- un producto de reacción de una primera polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos isocianato, en presencia de un coloide protector con al menos un primer aminoácido o un clorhidrato de aminoácido, otra segunda polimerización y/o reticulación con al menos un donante de grupo hidroxilo, y otra tercera polimerización y/o reticulación con al menos un segundo aminoácido; y
- al menos un agente separador.

13. Microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable o dispersión de microcápsulas según la

reivindicación 12, donde la envoltura de cápsula comprende:

- (α) una primera matriz de reticulación o primeras unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos de poliisocianato con al menos un coloide protector y al menos un primer aminoácido;
- (β) una segunda matriz de reticulación o segundas unidades de reticulación de una reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos poliisocianato con al menos un donante de grupo hidroxilo;
- (γ) una tercera matriz de reticulación o unidades de reticulación de una reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos de poliisocianato con al menos un segundo aminoácido; y
- (δ) al menos un agente separador.

14. Microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable o dispersión de microcápsulas según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, que presenta una biodegradabilidad según la OECD 301 F después de 28 días de ≥ 20 % y/o presenta un contenido de agente activo hidrófobo libre de $\leq 0,3$ % en peso.

15. Uso de la microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable o de la dispersión de microcápsulas de poliurea/poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 para la producción de productos para el hogar, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, productos de limpieza, potenciadores de perfume, lociones de perfume o potenciadores de fragancias en forma líquida o sólida, cosméticos, productos para el cuidado corporal, composiciones de perfumes, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel.

16. Productos para el hogar, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, productos de limpieza, potenciadores de perfume, lociones de perfume y potenciadores de fragancias, cosméticos, productos para el cuidado corporal, composiciones de perfumes, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel, que comprende una microcápsula de poliurea/poliuretano biodegradable o una dispersión de microcápsulas de poliurea/poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

Figura 1:

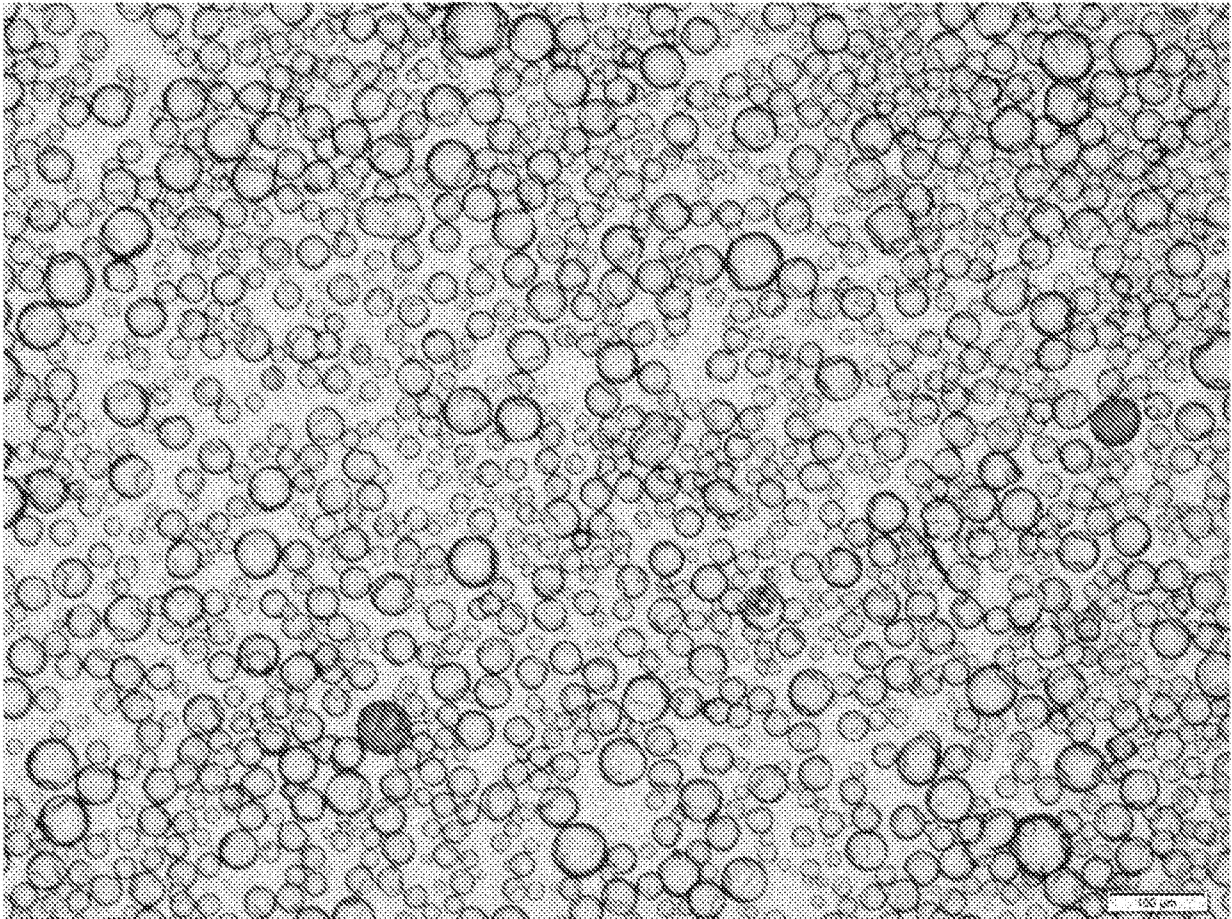


Figura 2:

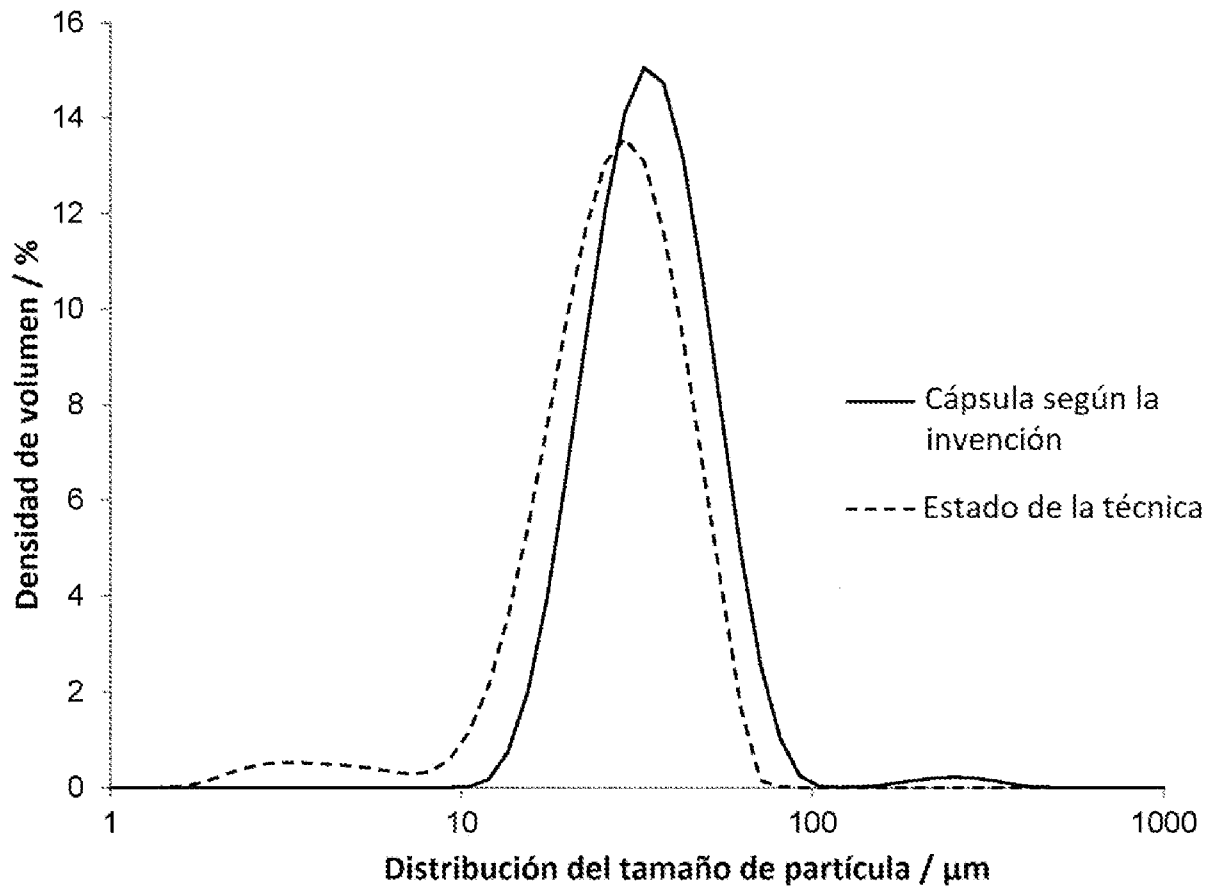


Figura 3:

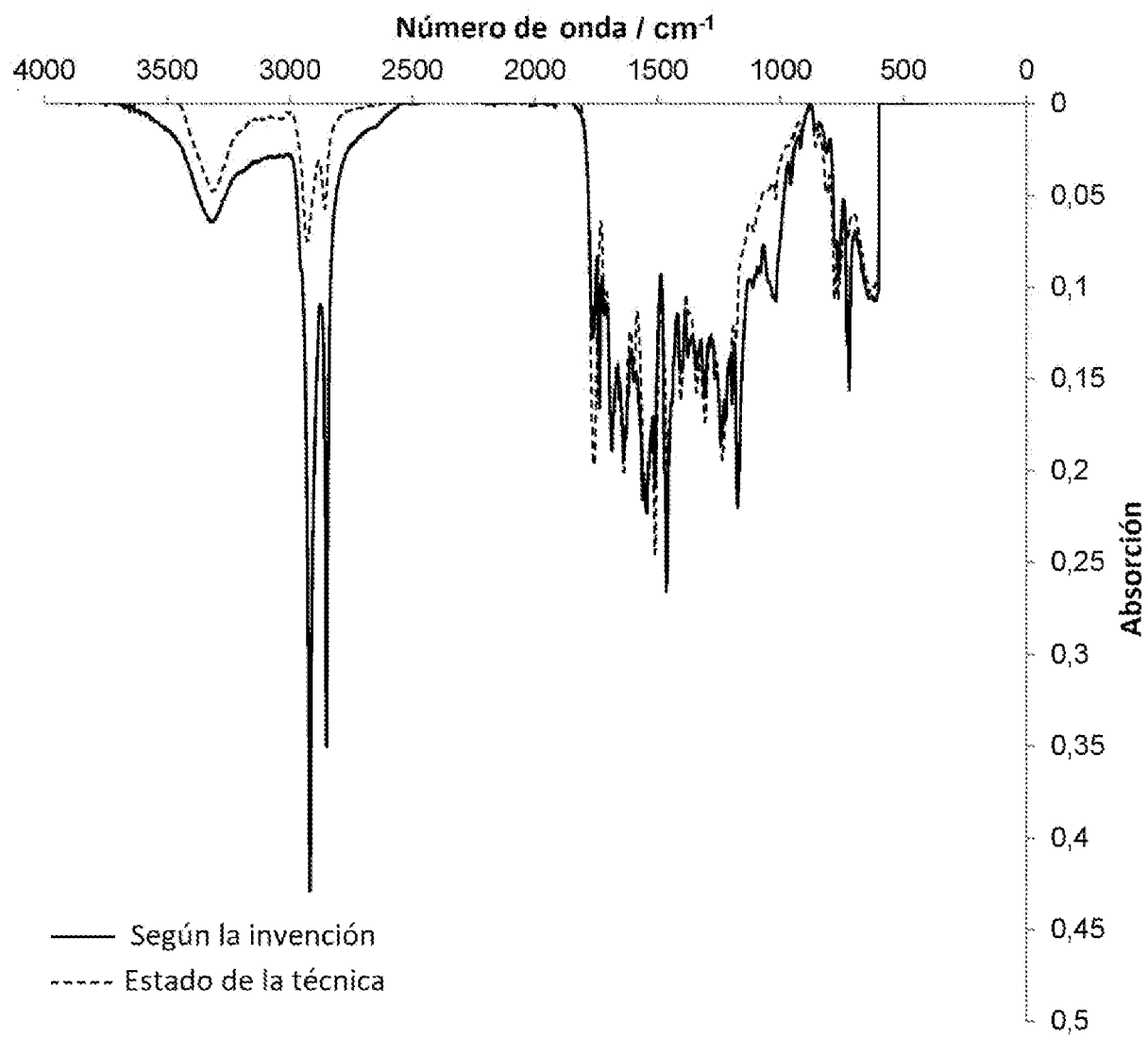


Figura 4:

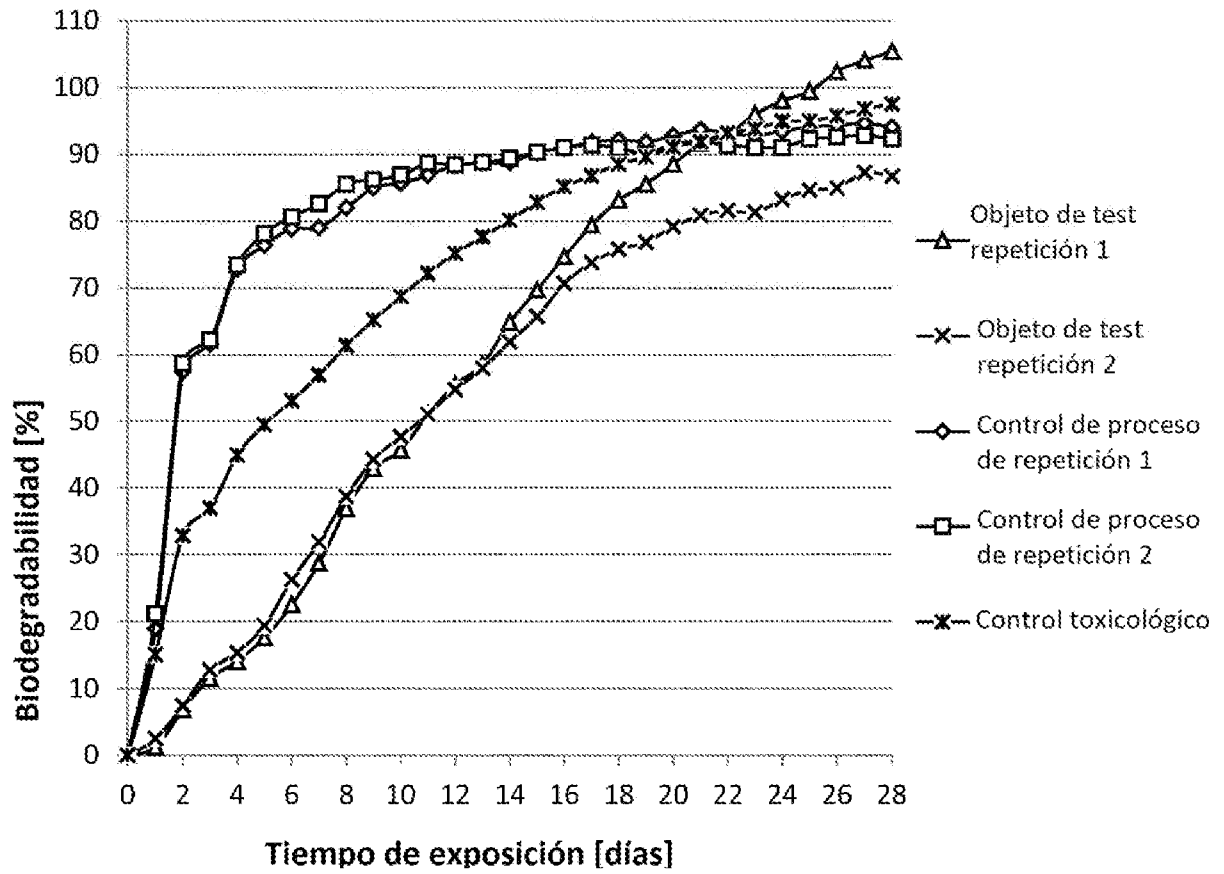


Figura 5:

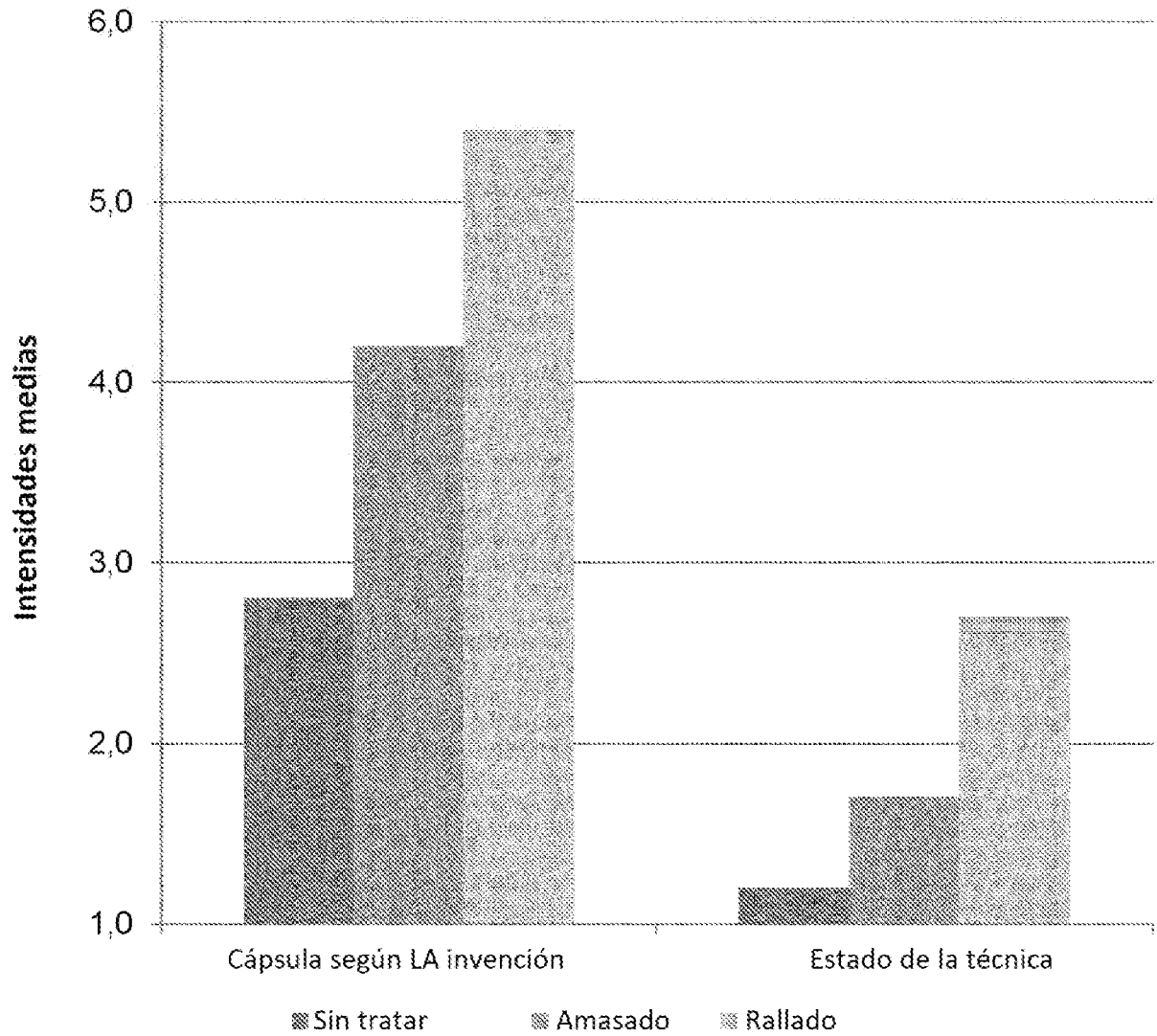


Figura 6:

