

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 530**

51 Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)

A01N 25/28 (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/EP2020/072205**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2022** **WO22028707**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2020** **E 20753738 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024** **EP 3969162**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
06.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 985 530 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

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano, que incluyen al menos una sustancia activa lipofílica, preferiblemente de microcápsulas de poliurea/poliuretano que contienen perfume o aromatizante que, a diferencia de los procedimientos para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano del estado de la técnica, puede realizarse de forma independiente del valor de pH. Además, la presente invención se refiere a microcápsulas de poliurea/poliuretano según la reivindicación 12. En otro aspecto, la invención descrita en esta solicitud se refiere al uso de tales microcápsulas o dispersiones de microcápsulas para la producción de productos de uso doméstico, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, detergentes, potenciadores de aroma, lociones aromatizantes, potenciadores de fragancia, cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel. Por último, la presente invención se refiere a productos de consumo que comprenden microcápsulas de poliurea/poliuretano de esa clase.

Las microcápsulas son partículas que se componen de un núcleo y de 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 iniciales se precipitan sobre las sustancias a encapsular después de la emulsificación y coacervación o polimerización de las interfases, que de este modo se inmovilizan. El núcleo también se denomina como fase interna. Para la pared también se utilizan nombres como fase exterior, envoltura o recubrimiento, que se inmovilizan debido a ello. El diámetro de las microcápsulas varía típicamente en el rango de 1 a 1000 μm . El grosor de la pared suele ser de 0,5 a 150 μm . Típicamente, también son posibles cargas del 25 al 95% en peso, pero también del 1 al 99% en peso.

El objetivo de la encapsulación consiste, entre otras cosas, en proteger las sustancias o sustancias activas encapsuladas y en liberarlas de forma selectiva en un momento determinado, en garantizar la transferencia de líquidos a una forma de polvo manejable, en la prevención o el retraso de pérdidas de componentes volátiles (por ejemplo, en el caso de sustancias aromáticas o aromatizantes), en la prevención de reacciones químicas prematuras con otros componentes de la mezcla o en una mejor manipulación antes o durante el procesamiento. Las sustancias activas lipofílicas o hidrófobas, tales como, por ejemplo, sustancias aromáticas o aromatizantes, pueden incorporarse fácilmente en numerosas y diferentes formulaciones de aplicación mediante encapsulación.

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 la cápsula por disolución del material de la pared o difusión de las sustancias activas a través de la pared de la cápsula.

Para la producción de microcápsulas se conoce una pluralidad de materiales de cubierta. La cubierta puede componerse de materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Los materiales de cubierta naturales son, por ejemplo, goma arábiga, agar-agar, agarosa, maltodextrinas, ácido algínico 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 envoltura semisintéticos, entre otros, incluyen 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 cubierta sintéticos son, por ejemplo, polímeros como poliacrilatos, poliamidas, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona.

Dependiendo del tipo de material de cubierta y del proceso de producción, respectivamente se producen microcápsulas con diferentes propiedades con respecto al diámetro, la distribución del tamaño, así como las propiedades físicas y/o químicas.

Las microcápsulas de poliurea o las microcápsulas de poliurea/poliuretano, que se forman mediante polimerización y/o reticulación a partir de un poliisocianato y una poliamina y/o un diol o polioliol, son cápsulas conocidas que se utilizan en una pluralidad de áreas técnicas, incluida la perfumería.

Las microcápsulas de poliurea, que se obtienen debido a la reacción de dos poliisocianatos y una poliamina, se describen, por ejemplo, en el documento WO 2011/161229 o WO 2011/160733. Según los documentos 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 describe microcápsulas de poliurea con una envoltura 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 PCT/EP2019/053600 se refiere a un procedimiento para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano, que se producen mediante varias etapas de reticulación dependientes del valor de pH de poliisocianatos con una amina que reacciona en el caso de un valor de pH ácido y, a continuación, con una amina que

reacciona en el caso de un valor de pH alcalino en presencia de un coloide protector y de un catalizador. Las microcápsulas de poliurea/poliuretano estables, así como los procedimientos para su producción, se describen además en el documento WO 2018/006089. Además, por el documento WO 2020/058305 se conoce cómo se pueden producir microcápsulas a base de polisuccinimida y que éstas se pueden utilizar preferiblemente para la encapsulación de productos perfumados de limpieza y para el cuidado corporal.

Los sistemas de liberación del estado de la técnica descritos anteriormente a modo de ejemplo presentan tanto una buena estabilidad, concretamente la capacidad de retención de la sustancia activa 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 sustancias aromáticas, en el caso de cápsulas aromáticas.

Sin embargo, los procedimientos para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano tienen la desventaja de que la realización de la reticulación en varias etapas de los grupos isocianato con los grupos amina(o) requiere un ajuste exacto de un valor de pH mediante la adición de un ácido o de una base. Además, se ha determinado una dependencia del valor de pH de distintos coloides protectores, como los polisacáridos, debido a lo que se pierden sus propiedades emulsionantes. Además, con los procedimientos para la producción de envolturas de cápsulas a base de poliisocianato del estado de la técnica pueden envolverse predominantemente solo sustancias activas seleccionadas y, por el contrario, no son adecuados para la encapsulación de sustancias aromáticas o aceites aromáticos con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster. En la encapsulación a un valor de pH alcalino, los ácidos carboxílicos se desprotonan, los aldehídos oxidados (ácidos carboxílicos) se vuelven análogos y los ésteres se saponifican, con lo que se produce una pérdida de sustancias activas y, por otro lado, la emulsión resultante se vuelve inestable. Por lo tanto, el uso de tales procedimientos de microencapsulación es limitado con respecto a las sustancias activas y, por lo tanto, solo es adecuado, por ejemplo, para un espectro reducido de sustancias aromáticas o aromatizantes, mientras que tales procedimientos de microencapsulación no se consideran para sustancias aromáticas o aromatizantes con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o ésteres. Sin embargo, las sustancias aromáticas o aromatizantes con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster se encuentran entre los representantes más importantes de las sustancias aromáticas o aceites aromáticos.

Considerando estos antecedentes, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano que permita producir microcápsulas con una estabilidad y propiedades de liberación excelentes para las respectivas aplicaciones, mientras que al mismo tiempo la emulsificación y la reticulación del material de la cápsula no requieran un ajuste del valor de pH, por lo que el procedimiento se puede acortar y simplificar.

Sorprendentemente, se observó que este objetivo se puede resolver emulsionando el poliisocianato y la sustancia activa que se encapsula en una solución acuosa que contiene un coloide protector y un emulsionante, y después de obtener la emulsión, en una etapa posterior, el poliisocianato se reticula gradualmente en presencia de un catalizador con un aminoácido o un clorhidrato de aminoácido, un donante de grupos hidroxilo y una amina básica y/o un donante de grupos guanidinio, sin que las etapas de reticulación individuales requieran un ajuste de un valor de pH.

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 siguiente descripción.

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

(a) realización de una primera etapa de polimerización y/o reticulación a través de:

(a1) puesta a disposición de una fase interna no acuosa que comprende al menos un poliisocianato con dos o más grupos isocianato y al menos una sustancia activa a encapsular;

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

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

(a4) adición de, al menos, un aminoácido o 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 grupos hidroxilo;

(c) realización de una tercera etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos una amina básica o de un donante de grupos guanidinio con la obtención de una dispersión de microcápsula;

(d) endurecimiento de la dispersión de microcápsula a una temperatura de al menos 60 °C durante un periodo de al menos 60 minutos; y

(e) eventualmente, separación de la microcápsula de la mezcla de reacción y, eventualmente, secado de la

microcápsula o ajuste de la viscosidad de la suspensión de microcápsula mediante la adición de un agente espesante.

Además, un objeto no reivindicado es una microcápsula de poliurea/poliuretano, que comprende al menos una sustancia activa lipofílica, que se produce según el procedimiento según la invención.

Otro aspecto de la presente invención es una microcápsula de poliurea/poliuretano, que comprende un núcleo, que comprende al menos una sustancia activa hidrófoba; y una cubierta de cápsula a partir de una reticulación secuencial de unidades de poliisocianato con grupos amino funcionales o grupos hidroxilo, que comprende un producto de reacción de

- una primera reticulación de poliisocianato con dos o más grupos isocianato en presencia de un coloide protector con al menos un aminoácido o de un clorhidrato de aminoácido y de un catalizador,
- una segunda reticulación con al menos un donante de grupos hidroxilo, y
- otra tercera reticulación con al menos una amina básica y/o un donante de grupos guanidinio.

Por último, la presente invención se refiere en otro aspecto al uso de la microcápsula de poliurea/poliuretano o de una dispersión de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención para la producción de productos para uso doméstico, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, detergentes, potenciadores de aroma, lociones aromatizantes, potenciadores de fragancia, cosméticos, productos para el cuidado corporal, composiciones de perfumes, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel, así como productos de consumo producidos en base a los mismos.

En el marco de la presente invención se descubrió sorprendentemente que en la producción de las microcápsulas una combinación de formación de emulsión de poliisocianatos y sustancia activa lipofílica en presencia de un coloide protector y opcionalmente de un emulsionante, la adición de un catalizador solo después de la formación de la emulsión y la polimerización dirigida y/o reticulación subsiguiente de poliisocianatos con al menos dos o más grupos isocianato con un aminoácido o un clorhidrato de aminoácido, la polimerización y/o reticulación subsiguiente con un donante de grupos hidroxilo y otra polimerización y/o reticulación con una amina básica y/o donante de grupos guanidinio, conduce a microcápsulas estables y, por lo tanto, se puede garantizar una encapsulación eficiente de sustancias activas con una liberación dirigida subsiguiente de estas sustancias activas, donde la formación de emulsión, como también la polimerización gradual y/o reticulación del poliisocianato, pueden prescindir del ajuste de un valor de pH.

Mediante la realización secuencial de las etapas del procedimiento según la invención y la adición del catalizador solo después de la etapa de emulsificación, se pueden producir microcápsulas de poliurea/poliuretano que presentan una mejor estabilidad y un mejor rendimiento sensorial en comparación con las microcápsulas de poliurea/poliuretano del estado de la técnica.

La realización secuencial de las etapas del procedimiento según la invención y de la adición del catalizador solo después de la etapa de emulsificación conduce además a una envoltura de cápsula o pared de cápsula que, en cuanto a su composición, es diferente de la composición de una envoltura de cápsula o pared de cápsula de una microcápsula del estado de la técnica.

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 las reivindicaciones. En este caso, cada característica de un aspecto de la invención se puede utilizar o intercambiar en otro aspecto de la invención. Los ejemplos contenidos en el presente documento ilustran la invención sin limitarla.

Los términos "al menos uno" o "por lo menos uno" o "uno o más", 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" significa que existe una vinculación 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 están comprendidos todos los rangos que surgen de la combinación de los diferentes puntos finales.

Figuras

La figura 1 es una imagen por microscopía óptica de las microcápsulas según la invención. Las microcápsulas se produjeron a partir de una combinación de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, como primer aminoácido se utilizó lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como donante de grupos amina básica/guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector se utilizó goma arábiga de tipo Seyal con hidroxietilcelulosa cuaternizada como emulsionante. Para la imagen por microscopía óptica se utilizó un microscopio Olympus BX51. La barra representada corresponde a 100 µm.

La figura 2 muestra un diagrama de la distribución del tamaño de las partículas (valor $d(0,5)$) de microcápsulas según la invención y microcápsulas según el estado de la técnica a base de estructuras de poliurea/poliuretano, donde el catalizador se añadió a la fase acuosa antes de la emulsificación y se disolvió en la misma. Para la determinación de la distribución del tamaño de las partículas se utilizó un analizador MALVERN 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 de infrarrojo de microcápsulas del estado de la técnica y cápsulas según la invención. El análisis se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo ATR (en inglés Attenuated total reflection). (Obsérvese). 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 los resultados de una evaluación sensorial de microcápsulas según la invención y microcápsulas del estado de la técnica, es decir, de microcápsulas basadas en estructuras de poliurea/poliuretano, donde el catalizador se añadió a la fase acuosa antes de la emulsificación y se disolvió en esta.

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, que comprende las siguientes etapas en este orden:

(a) realización de una primera etapa de polimerización y/o reticulación a través de:

(a1) puesta a disposición de una fase interna no acuosa que comprende al menos un poliisocianato con dos o más grupos isocianato y al menos una sustancia activa a encapsular;

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

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

(a4) adición de, al menos, un aminoácido o 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 grupos hidroxilo;

(c) realización de una tercera etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos una amina básica o de un donante de grupos guanidinio con la obtención de una dispersión de microcápsula;

(d) endurecimiento de la dispersión de microcápsula a una temperatura de al menos 60 °C durante un periodo de al menos 60 minutos; y

(e) eventualmente, separación de la microcápsula de la mezcla de reacción y, eventualmente, secado de la microcápsula o ajuste de la viscosidad de la suspensión de microcápsula mediante la adición de un agente espesante.

Por microcápsulas, en el contexto de la presente invención, se entienden micropartículas que presentan una envoltura de cápsula o pared de cápsula y al menos una o más sustancias activas como material de núcleo en el interior de la cápsula. En el caso de las sustancias activas se trata preferiblemente de sustancias activas lipofílicas o hidrófobas. Tales sustancias activas no son solubles en agua o son poco solubles en agua, pero son fácilmente solubles en grasas y aceites. Los términos "microcápsula" o "cápsula" y "lipófila" o "hidrófoba" se utilizan como sinónimos en el sentido de la presente invención.

En el marco de la presente invención, la envoltura de la cápsula o la pared de la cápsula está estructurada preferiblemente a partir de varias unidades de reticulación o matrices de reticulación, que preferiblemente presentan diferentes composiciones y se generan mediante varias etapas de procedimiento o secuencias de procedimiento o etapas de reticulación en la producción de la microcápsula según la invención, de modo que se produce un valor de red tridimensional.

Una unidad de reticulación o matriz de reticulación, en el contexto de la presente invención, se trata de un compuesto o una red de componentes iniciales para la estructuración de la envoltura de microcápsula, que se estructura mediante polimerización lineal o tridimensional y/o reticulación entre grupos funcionales de los componentes iniciales y/o con otros componentes de la envoltura de microcápsula y/o donde están incorporados otros componentes de la envoltura de microcápsula. A su vez, varias unidades de reticulación o matrices de reticulación se pueden reticular entre sí en el transcurso del procedimiento según la invención mediante otra reticulación y pueden formar una estructura tridimensional para constituir la envoltura de microcápsula o la pared de microcápsula. Las unidades de reticulación o matrices de reticulación forman en su totalidad la envoltura o pared de la cápsula.

En una variante aún más preferida de la presente invención, la envoltura de la cápsula o pared de la cápsula comprende al menos unidades de reticulación de poliurea y poliuretano o matrices de reticulación.

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

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

Al menos un isocianato o poliisocianato con dos o más grupos isocianato, que se emplea en el procedimiento según la invención para la producción de una microcápsula de poliurea/poliuretano, presenta al menos dos grupos isocianato para la formación de redes poliméricas mediante reticulación y/o polimerización, que forman una envoltura 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 más, 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, preferiblemente polifuncionales, es decir, todos los isocianatos alifáticos, alicíclicos y aromáticos son adecuados, siempre que presenten al menos dos grupos isocianato reactivos.

Se prefieren especialmente los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, hidroaromáticos, aromáticos o 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 más elevados, alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

Entre los poliisocianatos mencionados anteriormente, los diisocianatos y poliisocianatos con tres grupos funcionales $-N=C=O$ son particularmente preferidos y, por lo tanto, se aplican principalmente en la realización de la presente invención.

Se prefieren diisocianatos con la estructura general $O=C=N-R-N=C=O$, donde R representa radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Preferiblemente, los radicales presentan cinco o más átomos de carbono.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, al menos un poliisocianato con dos o más 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, 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 o una red óptima de la pared de la cápsula, con lo que se proporcionan microcápsulas que presentan una liberación lenta prolongada de sustancias activas, 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 átomos de C diferentes 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, como nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre, halógenos como flúor, cloro, bromo y/o yodo y/u otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos alcoxi.

La molécula de poliisocianato alifática lineal preferiblemente está seleccionada de alquilo lineal C2 a C20, preferiblemente 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. Preferiblemente, la molécula alifática lineal no comprende ninguna estructura aromática.

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

Cuanto menor sea la cadena de carbono de la molécula de poliisocianato, mayor será la velocidad de reacción en comparación con 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, donde la propia estructura anular preferiblemente solo se compone de átomos de C. Por supuesto, los átomos de C de la estructura anular pueden portar sustituyentes adecuados. Las estructuras anulares de al menos 1 anillo, de forma independiente entre sí, preferiblemente se componen de anillos de 3, 4, 5, 6, 7 u 8 miembros. Preferiblemente, 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 más grupos isocianato se unen directamente a átomos de C aromáticos y comprenden, por ejemplo, una unidad de fenilo, tolilo, xililo, naftilo o difenilo como componente aromático, así como derivados de dichos 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 unidos entre sí por uno o más agentes de reticulación. 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 unidos entre sí por al menos un agente de reticulación.

El poliisocianato alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico presenta preferiblemente un tamaño/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 $5 \cdot 10^4$ g/mol, preferiblemente 120 g/mol a $2 \cdot 10^4$ g/mol, 140 g/mol a 10^4 g/mol, 160 g/mol a $5 \cdot 10^3$ g/mol, 180 g/mol a $2 \cdot 10^3$ 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 tantos poliisocianatos lineales, ramificados y/o cíclicos alifáticos y/o aromáticos diferentes como se desee. Por ejemplo, se utiliza al menos un poliisocianato alifático lineal diferente, es decir, al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10. Por ejemplo, se utiliza al menos un poliisocianato alifático ramificado diferente, es decir, al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10. Por ejemplo, se utiliza al menos un poliisocianato cíclico ramificado diferente, es decir, al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

Se utilizan preferiblemente derivados de 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 incluyen oligómeros y/o aductos de los poliisocianatos alifáticos lineales o ramificados mencionados anteriormente. Los oligómeros preferentes son los biurets, los isocianuratos, las uretdionas, las iminooxadiazindionas y los aductos preferentes son los aductos de trimetilolpropano. Estos oligómeros/aductos son bien conocidos en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4855490 A o US 4144268 A.

Preferiblemente, el poliisocianato alifático está presente solo 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, glicerina), poliaminas, politolos (por ejemplo, dimercaprol).

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

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen aquellos que están disponibles comercialmente, por ejemplo, BAYHYDUR N304 y BAYHYDUR N3Q5, que son poliisocianatos alifáticos dispersables en agua sobre la base de diisocianato de hexametileno; DESMODUR N3600, DESMODUR N3700 y DESMODUR N3900, que son poliisocianatos alifáticos de baja viscosidad y polifuncionales 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 puede conseguirse de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA.

Según otra variante preferida de la presente invención, el o los poliisocianatos alifáticos lineales o ramificados está o están seleccionados 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 éster etílico-lisina, éster etílico diisocianato de lisina y derivados de los mismos, preferiblemente donde cada uno de los derivados comprende más de un grupo isocianato y, dado el caso, comprende además uno o más grupos, seleccionados del grupo que consiste en biuret, isocianurato, uretdiona, aducto de iminooxadiazindiona y trimetilolpropano y/o donde el o los poliisocianatos alifáticos cíclicos está o están seleccionados del grupo que consiste en o está seleccionado de diisocianato de isofoforona (IPDI), 1,3-bis (isocianatometil) ciclohexano (H6XDI, como Takenate), 600 por Mitsui Chemicals Inc., Japón), 1,2-bis (isocianatometil) ciclohexano, 1,4-bis (isocianato-metil) ciclohexano, metilenbis (ciclohexilisocianato) (H12MDI) y derivados de los mismos, preferiblemente donde cada uno de los derivados comprende más de un grupo isocianato y, dado el caso, comprende además uno o varios grupos, seleccionados del grupo que consiste en biuret, isocianurato, uretdiona, iminooxadiazindiona y aducto de trimetilolpropano (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 de materias primas renovables como PDI (Stabio D-370N o D-376N de Mitsui Chemicals Inc., Japón). Se ha observado que los poliisocianatos alifáticos de esa clase, obtenidos a partir de materias primas renovables, no afectan la calidad/las propiedades de las cápsulas de núcleo-cubierta.

Otros poliisocianatos adecuados disponibles en el mercado incluyen LUPRANAT M20 (BASF), donde el promedio n es de 0,7; PA PI 27 (Dow Chemical), donde el promedio n es de 0,7; MONDUR MR (Bayer), donde el promedio n es de 0,8; MONDUR MR Light (Bayer), con un n medio de 0,8; MONDUR 489 (Bayer), donde el promedio 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 denominados 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 utiliza como componente de poliisocianato solo, es decir, que se utiliza sin la adición de otro componente de poliisocianato distinto del mismo.

Como ejemplos de poliisocianatos de monómeros que pueden utilizarse según la invención, que contienen al menos dos grupos poliisocianato, pueden mencionarse:

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, diisocianato de 2,4-toluileno, diisocianato de 2,6-toluileno, mezclas de diisocianato de 2,4-toluileno y diisocianato de 2,6-toluileno, 1,4-diisocianato de xilileno, 1,3-diisocianato de xilileno, así como mezclas de 1,4-diisocianato de xilileno y 1,3-diisocianato de xilileno, diisocianato de 2,4-hexahidrotoluileno, diisocianato de 2,6-hexahidrotoluileno, mezclas de diisocianato de 2,4-hexahidrotoluileno y diisocianato de 2,6-hexahidrotoluileno, diisocianato de hexahidro-1,3-fenileno, diisocianato de hexahidro-1,4-fenileno, mezclas de diisocianato hexahidro-1,4-fenileno y diisocianato de hexahidro-1,4-fenileno, 1,3-diisocianato benceno, 2,4-diisocianato de 1,3,5- trimetilbenceno, 2,4-diisocianato de 1,3,5-triisopropilbenceno, 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 se consideran preferibles los diisocianatos y poliisocianatos producidos a gran escala, por ejemplo TDI: diisocianato de toluileno (mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4 y 2,6 toluileno en la proporción de 80,20), HDI: diisocianato de hexametileno (1,6), IPDI: diisocianato de isofoforona o DMDI: 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

Otros compuestos de poliisocianato monoméricos especialmente preferibles son: diisocianatos como 1,4-diisocianato-butano, 1,6-diisocianato-hexano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1-poliisocianato-3,3,5-trimetil-5-poliisocianatometilciclohexano (isofoforona diisocianato), 4,4'-diisocianatociclohexilmetano, 2,4- y 2,6-diisocianatometilciclohexano y sus mezclas. En principio, también se pueden utilizar poliisocianatos aromáticos, por ejemplo,

diisocianatos de toluileno o 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

Otros ejemplos específicos de diisocianatos incluyen, 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 una 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'-diisocianatofenilperfluoretano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, éster etílico de ácido ftálico bis isocianato, también poliisocianatos con átomos de halógeno reactivos como 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato-1, 2,6-diisocianato de 1-bromo metilfenilo, diisocianato de 3,3-bisclorometil éter-4,4'-difenilo.

Sorprendentemente, se ha observado 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 envolturas de cápsula o paredes de cápsula más estables.

En una realización especialmente preferida, la fase interna no acuosa comprende una mezcla de dos o más poliisocianatos polimerizables diferentes, por ejemplo poliisocianatos con diferente longitud de cadena, que pueden formar polimerizados 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, preferiblemente 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, preferiblemente de tres a cinco átomos de carbono, la velocidad de reacción es mayor en comparación con los análogos de cadena más larga.

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 preferiblemente seis, siete, ocho, nueve, diez, once, doce, trece, catorce, 20, veinticinco o más átomos de carbono, pero de manera aún más preferente presentan de seis a doce átomos de carbono y de manera especialmente preferente de seis a ocho átomos de carbono. Por poliisocianatos de cadena más corta se entienden poliisocianatos con de uno a cinco átomos de carbono y preferiblemente 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 preferente de cuatro a siete átomos de carbono, para la producción de las microcápsulas según la invención.

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

Las realizaciones primarias incluyen mezclas de diisocianatos de cadena más larga y de cadena más corta en cualquier proporción de mezcla. Preferiblemente, la proporción de mezcla de diisocianatos de cadena más larga con respecto a diisocianatos de cadena más corta se encuentra en un rango de 4:1 a 1:4 y de forma especialmente preferida 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 poliisocianurato 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 con 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 preferiblemente las siguientes combinaciones para el uso en el procedimiento según la invención:

- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero) y poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero);
- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero) y poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero, o bien polímero);
- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero) y poliisocianato aromático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero);
- poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero) y poliisocianato aromático de cadena larga (monómero u oligómero, o bien polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero, o bien polímero) y poliisocianato alifático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero, o bien polímero) y poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero, o bien polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero u oligómero, o bien polímero) y poliisocianato aromático de cadena corta (monómero u oligómero, o bien polímero);
- poliisocianato alifático de cadena larga (monómero) y poliisocianato aromático de cadena larga (oligómero, o bien 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 los diferentes tiempos de reacción de los componentes de poliisocianato, disociaciones y estructuras de reticulación conducen a una ganancia significativa en cuanto a estabilidad y rendimiento (liberación de sustancias aromáticas en el caso de cápsulas aromáticas).

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

Por lo tanto, con el procedimiento descrito en esta solicitud se pueden producir microcápsulas de rendimiento (liberación de sustancia aromática) que fueron producidas a partir de una mezcla de poliisocianatos lineales y aromáticos o de una mezcla de dos poliisocianatos lineales 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 sustancia aromática) de las cápsulas, por ejemplo, en el campo de la encapsulación de sustancias aromáticas.

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 (preferiblemente alifáticos y/o aromáticos).

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

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

Debido a la proporción reducida 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 una sustancia activa lipofílica 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 0,6% en peso, con respecto al peso total de la pared de la cápsula. Preferiblemente, la proporción de poliisocianato es de aproximadamente el 1,8% en peso de la pared de la cápsula. A pesar del bajo contenido de poliisocianato, las microcápsulas según la invención se caracterizan sin embargo por una alta estabilidad.

En la etapa (a1) del procedimiento según la invención para la producción de las microcápsulas se disuelve en primer lugar al menos un poliisocianato polimerizable, que comprende al menos dos o más grupos isocianato funcionales, junto con al menos una o más sustancias activas 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, preferiblemente 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 utilizarlos en el presente procedimiento. Preferiblemente, al menos un poliisocianato y al menos una sustancia activa a encapsular están completamente disueltos en el disolvente o están completamente disueltos 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.

Los disolventes preferidos para la fase interna no acuosa no pueden mezclarse con agua y no reaccionan con el (los) componente(s) de isocianato o con la (las) sustancia(s) activa(s) y tienen poco o ningún olor en las cantidades utilizadas.

La expresión "disolvente" en relación con la presente invención comprende todo tipo de cuerpos oleosos o componentes de 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 alcoxilados, (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 de estos ácidos grasos C6 a C22, aceites minerales y sus mezclas. Ejemplos de disolventes lipofílicos adecuados y preferidos son: alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos con 6 a 18, preferiblemente de 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, como, por ejemplo, miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, 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, esteariolerucato, 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, 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-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, dimerdol o trimertriol) y/o alcoholes de Guerbet, 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 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 alcohol graso C6 a C22 lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, carbonato dicaprílico (Cetiol® CC); carbonatos de Guerbet, a base de alcoholes grasos con 6 a 18, preferiblemente 8 a 10 átomos de carbono, ésteres benzoicos con alcoholes C6 a C22 lineales o ramificados, ésteres dialquílicos lineales o ramificados, simétricos o asimétricos con 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, éter dicaprílico, productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, cualidades de silicona meticona, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, como por ejemplo escualano, escualeno o dialquilciclohexanos y / o aceites minerales.

Los disolventes preferidos son, en particular, ésteres de ácidos grasos lineales C6 a C22 con alcoholes ramificados, ésteres de ácidos grasos alquilhidroxicarboxílicos C18 a C38 con alcoholes grasos C6 a C22 lineales o ramificados, alcoholes grasos C6 a C22 lineales o ramificados, en particular dioctilmalatos, ésteres de ácidos grasos lineales o ramificados con alcoholes polivalentes, 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 alcohol graso C6 a C22 lineales y ramificados, como por ejemplo carbonato dicaprílico (Cetiol TM CC), carbonatos de Guerbet a base de alcoholes grasos con 6 a 18,

preferiblemente 8 a 10 átomos de carbono, ésteres del ácido benzoico con alcoholes C6 a C22 lineales o ramificados, éteres dialquílicos lineales o ramificados, simétricos o asimétricos con 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, como por ejemplo éter dicaprílico (Cetiol TM OE)), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, tipos de meticona de silicio, etc.) y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, como 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, preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono, o cualquier mezcla de los mismos.

Como disolventes inertes para la fase interna no acuosa son particularmente ventajosos los hidrocarburos alquilaromáticos tales como, por ejemplo, diisopropilnaftalina 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, terfenilo parcialmente hidrogenado, bifenilo alquilado, naftalina alquilada, éter diarílico, éter arilalquílico y benceno alquilado superior, benzoato de bencilo, miristato de isopropilo, así como 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, los triglicéridos, el benzoato de bencilo o el miristato de isopropilo se utilizan como disolventes para proporcionar la fase interna no acuosa.

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

En una variante alternativa y preferida del procedimiento según la invención, al menos un poliisocianato se disuelve directamente en una solución del al menos una sustancia activa, preferiblemente una o más sustancias aromáticas o aromatizantes o de 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. Es ventajoso evitar un disolvente en el núcleo de microcápsula en el sentido de reducir los costes de producción y de 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 preferiblemente no es alcohol, ya que los alcoholes reaccionan con los isocianatos. Ejemplos de disolventes adecuados son ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, Abalyn® (resinas de colofonia, disponibles mediante Eastman), benzoato de bencilo, citrato de etilo, limoneno u otros terpenos o isoparafinas. Preferiblemente, el disolvente es muy hidrófobo. Preferiblemente, la solución aromática o aromatizante contiene menos de un 30% de disolvente. Preferiblemente, la solución de sustancia aromática o aromatizante comprende menos del 20% y más preferiblemente menos del 10% de disolvente, donde todos estos porcentajes están definidos por el peso en relación con el peso total de la solución de sustancia aromática o aromatizante. Del modo más preferente, el perfume o el aromatizante esencialmente está libre de disolventes.

Como sustancia activa a encapsular o como material de núcleo para la producción de las microcápsulas según la invención básicamente se considera cualquier material que sea adecuado para la inclusión en microcápsulas. Los materiales a encapsular son líquidos o sólidos lipofílicos, insolubles en agua o que no pueden mezclarse con agua, así como suspensiones.

Al menos una sustancia activa a encapsular que se utiliza en el procedimiento según la invención es una sustancia activa lipofílica. Por lo tanto, se garantiza que la sustancia activa a encapsular se encuentre en la fase interna no acuosa durante la producción de la microcápsula según la invención y que 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 emulsificación y reticulación de los componentes de pared de cápsula la sustancia activa lipofílica se encierre completamente en el interior de la microcápsula como material de núcleo. La fase interna no acuosa así formada se caracteriza por su carácter orgánico hidrofóbico y oleoso.

En una variante especialmente preferida de la presente invención, al menos una sustancia activa lipofílica o hidrófoba es, en particular, una sustancia aromática o aromatizante lipofílica o hidrófoba o un aceite o aromatizante perfumado lipofílico o hidrófobo (mezcla de sustancia aromática o aromatizante), un agente de refrigeración, un modificador de TRPV1 o de TRPV3, un pesticida, un biocida, un insecticida, una sustancia del grupo de los repelentes, un aditivo alimentario, una sustancia activa cosmética, una sustancia activa farmacéutica, un colorante, un precursor de colorante; una pintura luminosa, una sustancia agroquímica, un abrillantador óptico, un disolvente, una cera, un aceite de silicona, un lubricante, una sustancia para recubrimientos de impresión para papel o una mezcla de dos o más de las sustancias activas mencionadas anteriormente.

En una variante preferida de la presente invención, como sustancias activas lipofílicas en particular se consideran sustancias aromáticas lipofílicas o mezclas de sustancias aromáticas a partir de dos o más sustancias aromáticas (aceites de perfume) o sustancias aromatizantes o mezclas de sustancias aromatizantes a partir de dos o

mássustancias aromatizantes (aromatizantes) o también principios biogénicos.

Es particularmente preferible que el núcleo comprenda una o más sustancia(s) aromática(s) o aromatizante(s) que se seleccionan del grupo que consiste en: extractos de materias primas naturales y también fracciones de las mismas o componentes aislados de las mismas; sustancias aromáticas 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, isovaleratos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos y 3-metil-2-butenosatos de alcoholes terpénicos acíclicos; terpenaldehídos y cetonas acíclicos, así como sus dimetil- y dietilacetales; formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovaleratos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos y 3-metil-2-butenosatos de alcoholes terpénicos cíclicos; terpenaldehídos y cetonas cíclicos; alcoholes cíclicos; éteres cíclicos y cicloalifáticos y cetonas 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 de fenilo y ésteres de fenilo; compuestos heterocíclicos, lactonas; y mezclas de las sustancias activas antes mencionadas, donde la cubierta es completamente o esencialmente impermeable con respecto a la o las sustancias aromáticas.

Las sustancias aromáticas y las sustancias aromatizantes adecuadas para la producción de las cápsulas según la invención se describen preferiblemente, por ejemplo, en "Riechstoffe [Fragrances]", in Steffen Arctander, in "Perfume and Flavor Chemicals", de la editorial Eigenverlag, Montclair, N. J. 1969; H. Surburg, J. Panten, in "Common Fragrance and Flavor Materials", quinta edición, Wiley- VCH, Weinheim 2006.

Preferiblemente, las microcápsulas según la invención presentan un material de núcleo en forma de una sola sustancia aromática hidrófoba o bien de una sola sustancia aromatizante, donde el material de núcleo comprende al menos una sola sustancia aromática 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; farnesenos; 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-metilenheptan-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, 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; oxiacetaldehído de citronelilo; 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-heptanona oxima; 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-metilthiohexanol; acetato de 3-metilthiohexilo; 3-mercaptohexanol; acetato de 3-mercaptohexilo; butirato de 3-mercaptohexilo; acetato de 3-acetilthiohexilo; 1-menteno-8-tiol;
- nitrilos alifáticos, tales como, por ejemplo, nitrilo de ácido 2-nonenico; nitrilo de ácido 2-tridecenoico; nitrilo de ácido 2,12-tridecenoico; nitrilo de ácido 3,7-di-metil-2,6-octadienoico; nitrilo de ácido 3,7-dimetil-6-octenoico;
- ácidos carboxílicos alifáticos y sus ésteres, tales como, por ejemplo, (E)- y (Z) -3-formiato de 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; isobutirato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; crotonato de hexilo; isovalerianato de etilo; pentanoato de etil-2-metilo; 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; oxiacetato de alil-2-isoamilo; 2,6-octadienoato de metil-3,7-dimetilo; crotonato de 4-metil-2-pentilo;
- alcoholes terpénicos acíclicos, tales como citronelol; geraniol; nerol; linalool; lavandulol; nerolidol; farnesol; tetrahidrolinalool; 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-di-metil-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, tiglinatos o 3-metil-2-butenosatos;
- aldehídos y cetonas terpénicos acíclicos, tales como, por ejemplo, geranial; neral; citronelal; 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal; 7-metoxi-3,7-dimetiloctanal; 2,6,10-trimetil-9-undecenal; geranilacetona; así como los dimetil- y dietilacetales de geranial, neral, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal; en particular, los dimetil- y dietilacetales de geranial, neral y 7-hidroxi-3,7-diemtilactanal;
- 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 linalol; nopol; cedrol; ambrinol; vetiverol; guajol; así como sus

formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos o 3-metil-2-butenos; acetatos;

- aldehídos y cetonas terpénicas cíclicas, como, por ejemplo, mentona; isomentona; 8-mercaptomentano-3-ona; carvona; alcanfor; fenchona; 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-ona; 1,3,4,6,7,8a-hexahidro-1,1,5,5-tetrametil-2H-2,4a-metanonaftalen-8 (5H)-ona; 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-ol)-2-butenal; nootkatona; dihidronootkatona; 4,6,8-metgastigmatrien-3-ona; alfa-sinensal; beta-sinensal; aceite de madera de cedro acetilado (metil cedril cetona);

- alcoholes cíclicos, tales como 4-terc-butilciclohexanol; 3,3,5-trimetilciclohexanol; 3-isocamfilciclohexanol; 2,6,9-trimetil-(Z2,Z5, E9)ciclododecatrien-1-ol; 2-isobutil-4-metiltetrahydro-2H-piran-4-ol; del grupo de los alcoholes cicloalifáticos, tales como 3,3,3-trimetilciclohexilmetanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)butanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-pentan-2-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-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; éter metílico de cedrilo; éter metílico de ciclododecilo; 1,1-dimetoxiciclododecano; (etoximetoxi)ciclododecano; epóxido de alfa-cedreno; 3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano; 3a-etil-6,6,9a-trimetil-dodecahidronafto[2,1-b]furano; 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo-[10. 1. 0]trideca-4,8-dieno; óxido de rosa; 2-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-5-metil-5-(1-metilpropil)-1,3-dioxano;

- cetonas cíclicas y macrocíclicas tales como, por ejemplo 4-terc-butilciclohexanona; 2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentanona; 2-heptilciclopentanona; 2-pentilciclopentanona; 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-cis-2-penten-1-il-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-2-pentil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-4-ciclopentadecanona; 3-metil-5-ciclopentadecanona; 3-metilciclopentadecanona; 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona; 4-terc-pentilciclohexanona; 5-ciclohexadecen-1-ona; 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona; 8-ciclohexadecen-1-ona; 7-ciclohexadecen-1-ona; (7/8)-ciclohexadecen-1-ona; 9-cicloheptadecen-1-ona; ciclopentadecanona; ciclohexadecanona;

- aldehídos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 2,4-dimetil-3-ciclohexenocarbaldehído; 2-metil-4-(2,2,6-trimetilciclohexen-1-il)-2-butenal; 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexenocarbaldehído; 4-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexenocarbaldehído;

- 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-ciclopentilciclopentilo, acetato de 3-pentiltetrahydro-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-así como -6-indenilo; propionato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexa-hidro-5-así como -6-indenilo; isobutirato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5-así como -6-indenilo; acetato de 4,7-metano-octahidro-5-así como -6-indenilo;

- ésteres de alcoholes cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, crotonato de 1-ciclohexiletilo; 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; carboxilato de metil-2-hexil-3-oxociclopentano; carboxilato de etil-2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexeno; carboxilato de etil-2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexeno; 2-acetato de etil-2-metil-1,3-dioxolano;

- 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-fenil-etílico; alcohol 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; acetato de α , α -dimetilfeniletilo; butirato de α , α -dimetilfenilo; acetato de cinamilo; isobutirato de 2-fenoxietilo; acetato de 4-metoxibencilo;

- éteres aralifáticos, tales como, por ejemplo, 2-feniletilmetil-éter; 2-feniletilisoamil-éter; 2-feniletil-1-etoxietil-éter; fenilacetaldéhid-dimetilacetaldéhid; fenilacetaldéhid-dietilacetaldéhid; hidratropaaldéhid-dimetilacetaldéhid; fenilacetaldéhid-glicerinaacetaldéhid; 2,4,6-trimetil-4-fenil-1,3-dioxanos; 4,4a,5,9b-tetrahidroindeno[1,2-d]-m-dioxina; 4,4a,5,9b-tetrahidro-2,4-dimetilindeno[1,2-d]-m-dioxina;

- aldehídos aromáticos y aralifáticos, como por ejemplo benzaldehído; fenilacetaldéhid; 3-fenilpropanal; hidratropaaldéhid; 4-metilbenzalaldehído; 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; cinamalaldehído; α -butilcinamalaldehído; α -amilcinamalaldehído; α -hexilcinamalaldehído; 3-metil-5-fenilpentanal; 4-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído; 3,4-metilenodioxibenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal; 2-metil-3-(4-metilenodioxifenil)propanal;

- cetonas aromáticas y aralífáticas, como por ejemplo 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-indanil-metilcetona; 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'-hexametil-2-acetonaftona;

- ácidos carboxílicos aromáticos y aralífáticos 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; fenilacetato de geranilo; fenilacetato de feniletilo; cinamato de metilo; cinamato de etilo; cinamato de bencilo; 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-hexenilo; salicilato de bencilo; salicilato de feniletilo; benzoato de metil-2,4-dihidroxi-3,6-dimetil; glicidato de etil-3-fenilo; 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 del ácido 5-fenil-3-metil-2-penténico; nitrilo del ácido 5-fenil-3-metilpentanoico; antranilato de metilo; antranilato de metil-N-metilo; 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-ciclohexenocarbaldehído; 6-isopropilquinolina; 6-isobutilquinolina; 6-sec-butilquinolina; indol; escatol; 2-metoxi-3-isopropilpirazina; 2-iso-butil-3-metoxipirazina; 4-(4,8-dimetil-3,7-nonadienil)-piridina;

- fenoles, éteres de fenilo y ésteres de fenilo tales como, por ejemplo estragol; anetol; eugenol; eugenil metil éter; isoeugenol; isoeugenil metil éter; timol; carvacrol; difenil éter; beta-naftil metil éter, éter etílico beta-naftilo; éter isobutílico de beta-naftilo; 1,4-dimetoxibenceno; acetato de eugenilo; 2-metoxi-4-metilfenol; 2-etoxi-5-(1-propenil)fenol; fenilacetato de p-cresilo; del grupo de los 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, por ejemplo 1,4-octanolida; 3-metil-1,4-octanolida; 1,4-nonanolida; 1,4-decanolida; 8-decen-1,4-olida; 1,4-undecanolida; 1,4-dodecanolida; 1,5-decanolida; 1,5-dodecanolida; 1,15-pentadecanolida; cis- y trans-11-pentadecen-1,15-olida; cis- y trans-12-pentadecen-1,15-olida; 1,16-hexadecanolida; 9-hexadecen-1,16-olida; 10-oxa-1,16-hexadecanolida; 11-oxa-1,16-hexadecanolida; 12-oxa-1,16-hexadecanolida; 1,12-dodecanodioato de etileno; 1,13-tridecanodioato de etileno; cumarina; 2,3-dihidrocumarina; octahidrocumarina;

así como los estereoisómeros, enantiómeros, isómeros de posición, diastereoisómeros, cis/trans isómeros o epímeros de las sustancias mencionadas anteriormente; y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente.

En otra variante del procedimiento según la invención, también pueden encapsularse sustancias aromatizantes como material de núcleo en forma de un aromatizante individual, donde el material de núcleo, como sustancia activa, comprende al menos una sustancia aromatizante individual o mezclas de las mismas.

Los ejemplos típicos de sustancias aromatizantes o aromatizantes que pueden encapsularse en el sentido de la invención, están seleccionados del grupo compuesto por: acetofenona; capronato de alilo; alfa-ionona; beta-ionona; anisalaldehído; acetato de anisilo; formiato de anisilo; benzaldehído; benzotiazol; acetato de bencilo; alcohol bencílico; benzoato de bencilo; beta-ionona; butirato de butilo; capronato de butilo; butilidenftalida; carvona; canfeni; cariofileno; cineol; acetato de cinamilo; citral; citronelol; citronelal; acetato de citronelilo; acetato de ciclohexilo; cimeno; damascona; decalactona; dihidrocumarina; dimetil antranilato; dimetil antranilato; dodecalactona; acetato de etoxietilo; ácido etil butírico; butirato de etilo; caprinato de etilo; capronato de etilo; crotonato de etilo; etil furaneol; etil guaiacol; isobutirato de etilo; isovalerianato de etilo, lactato de etilo; metilbutirato de etilo; propionato de etilo; eucaliptol; eugenol; heptilato de etilo; 4-(p-hidroxifenil)-2-butanona; gamma-decalactona; geraniol; acetato de geranilo; acetato de geranilo; 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; valerianato de isoamilo; butirato de isobutilo; isobutiraldehído; éter metílico de isoeugenol; isopropil metil tiazol; ácido láurico; ácido levulínico; linalool; óxido de linalool; acetato de linalilo; mentol; mentofurano; antranilato de metilo; metil butanol; ácido metilbutírico; 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; metilbutirato de 2-metilo; ácido de 2-metil-2-pentenol; tiobutirato de metilo; 3,1-metilthiohexanol; acetato de 3-metilthiohexilo; nerol; acetato de nerilo; trans,trans-2,4-nonadienal; 2,4-nonadienol; 2,6-nonadienol; 2,4-nonadienol; nootkatona; 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 fenil etílico; alcohol feniletílico; isovalerianato de feniletilo; piperonal; propionaldehído; butirato de propilo; pulegona; pulegol; sinensal; sulfuro; terpenol; terpinoleno; 8,3-tiomentanona; 4,4,2-tiometilpentanona; timol; delta-undecalactona; gamma-undecalactona; valenceno; ácido valérico; vanilina; acetoina; etilvanilina; isobutirato de etilvanilina (3-etoxi-4-isobutiriloxibenzaldehído); 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona y sus derivados (preferiblemente homofuraneol (2-etil-4-hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona), homofuranol (2-etil-5-metil-4-hidroxi-3(2H)-furanona y 5-etil-2-metil-4-hidroxi-3(2H)-furanona); maltol y derivados del maltol (preferiblemente etilmaltol); cumarina y derivados de cumarina; gamma-lactonas (preferiblemente gamma-undecalactona, gamma-nonolactona, gamma-decalactona); delta-lactonas (preferiblemente 4-metildeltadecalactona, massoilactona, deltadecalactona, tuberolactona); sorbato de metilo; divanilina; 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 isoamílico del ácido

- acético; éster etílico del ácido butírico; éster n-butílico del ácido butírico; éster isoamílico del ácido terbutílico; éster etílico del ácido 3-metil-butílico; éster etílico del ácido n-hexanoico; éster alílico del ácido n-hexanoico; éster n-butílico del ácido n-hexanoico; éster etílico del ácido n-octanoico; etil-3-metil-3-fenil glicidato; etil-2-trans-4-cis-decadienoato; 4-(p-hidroxifenil)-2-butanona; 1,1-dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexano; 2,6-dimetil-5-hepten-1-al; fenilacetaldehído; 2-metil-3-(metiltio)furan; 2-metil-3-furanotiol; bis(2-metil-3-furil)disulfuro; furfural mercaptano; metional; 2-acetil-2-tiazolina; 3-mercapto-2-pentanona; 2,5-dimetil-3-furanotiol; 2,4,5-trimetiltiazol; 2-acetiltiazol; 2,4-dimetil-5-etiltiazol; 2-acetil-1-pirrolina; 2-metil-3-etilpirazina; 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-pentilpiridina; (E,E)-2,4-decadienal; (E,E)-2,4-nonadienal; (E)-2-octenal; (E)-2-nonenal; 2-undecenal; 12-metiltridecanal; 1-penten-3-ona; 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona; guaiacol; 3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona; 3-hidroxi-4-metil-5-etil-2(5H)-furanona; cinamaldehído; alcohol de cinamilo; salicilato de metilo; isopulegol, así como los estereoisómeros, enantiómeros, isómeros de posición, diastereoisómeros, cis/trans isómeros o epímeros de esas sustancias no mencionados de forma explícita en esta solicitud; y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente.
- De las sustancias aromáticas individuales antes mencionadas, que pueden encapsularse en el sentido de la presente invención, preferiblemente se utilizan sustancias aromáticas que presentan una funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster.
- Las sustancias aromáticas aldehídicas, que también comprenden los acetales, así como ésteres y lactonas correspondientes, pueden dividirse 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 sustancias aromáticas mencionadas anteriormente con funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster, así como mezclas de las mismas, 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; heptanal-dietilacetal; 1,1-dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexeno; oxiacetaldehído de citronelilo;
 - aldehídos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 2,4-dimetil-3-ciclohexenocarbaldehído; 2-metil-4-(2,2,6-trimetilciclohexen-1-il)-2-butenal-4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexenocarbaldehído; 4-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexenocarbaldehído;
 - aldehídos aromáticos y aralifáticos, como por ejemplo benzaldehído; fenilacetaldehído; 3-fenilpropanal; hidratopaaldehído; 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; cinamaldehído; a-butilcinamaldehído; a-amilcinamaldehído; a-hexilcinamaldehído; 3-metil-5-fenilpentanal; 4-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído; 3,4-metilenodioxibenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal; 2-metil-3-(4-metilenodioxifenil)propanal;
 - ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, (E)- y (Z)-3-formiato de 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; isobutirato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; crotonato de hexilo; isovalerianato de etilo; pentanoato de etil-2-metilo; hexanoato de etilo; heptanoato de alilo; heptanoato de etilo; octanoato de etilo; (E,Z)-2,4-decadienoato de etilo; 2-octinato de metilo; 2-noninato de metilo; oxiacetato de alil-2-isoamilo; 2,6-octadienoato de metil-3,7-dimetilo;
 - ésteres de alcoholes cíclicos, tales como por ejemplo acetato de 2-te/t-butilciclohexilo; acetato de 4-te/t-butilciclohexilo; acetato de 2-ieripentilciclohexilo; acetato de 4-te/t-pentilciclohexilo; acetato de decahidro-2-naftilo; acetato de 3-pentiltetrahidro-2/-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- así como -6-indenilo; propionato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5- así como -6-indenilo; isobutirato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5- así como -6-indenilo; acetato de 4,7-metanooctahidro-5- así como -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 a-triclorometilbencilo; acetato de α,α -dimetilfeniletilo; butirato de α,α -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; carboxilato de metil-2-hexil-3-oxociclopentano; carboxilato de etil-2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexeno; carboxilato de etil-2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexeno; 2-acetato de

etil-2-metil-1,3-dioxolano;

- ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y aralífáticos, tales como, por ejemplo, benzoato de metilo; benzoato de etilo; benzoato de hexilo; benzoato de bencilo; acetato de metilfenilo; acetato de etilfenilo; fenilacetato de geranilo; fenilacetato de feniletilo; cinamato de metilo; cinamato de etilo; cinamato de bencilo; 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-hexenilo; salicilato de bencilo; salicilato de feniletilo; benzoato de metil-2,4-dihidroxi-3,6-dimetilo; glicidato de etil-3-fenilo; glicidato de etil-3-metil-3-fenilo.

A continuación se enumeran los aldehídos, acetales, ésteres y lactonas con sus nombres comerciales, que son particularmente 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 PURE; aldehídos C 11 UNDECANAL; aldehídos C 11 UNDEYLENIC; aldehídos C 12;; aldehídos C 12 MNA; aldehídos C 13; ALDEHÍDO MADARINE; ALDEHÍDO AMIL CINÁMICO ALFA; ANISALALDEHÍDOS-O; ANISIL ALDEHÍDO; BENZALDEHÍDO NAT. ; BERGAMAL; BORONAL; BOURGENOAL; ALCANFOR ALDEHÍDOS; CITRAL; CITRONELLAL HM; CITRONELILO OXIACETALDEHÍDO; CITRILAL; CITROILAL E HM; CORTEX ALDEHÍDO; CORTEX ALDEHÍDO 50 PCT PEMOSA; ALDEHÍDO CROTÓNICO; CUMINAL ALDEHÍDO; CICLAMEN ALDEHÍDO; DECADIENAL TRANS, TRANS-2,4, DECANAL CIS-4; DECANAL TRANS-2; DECANAL TRANS-2 NAT; DECANAL TRANS-4; DECANAL-9,1; DODECANIENAL 2,6; DODECANAL TRANS-2; DUPICAL; EPOXIDECENAL-4,5-2 10 % TRI; ETIL HEXANAL; FARENAL®; FLORHIDRAL; GERALDEHÍDO; HELIONAL; HELIOPAN; HELIOTROPINA; HEPTADIENAL TRANS, TRANS-2,4; HEPTENAL CIS-4; HEPTENAL TRANS-2; HEXENAL TRANS-2; ALFA-HEXILCINAMALDEHÍDO; ALDEHÍDO HIDRATRÓPICO; HYDROXI CITRONELLAL; INTRELEVEN ALDEHÍDO SPEC. ; ISONONIL ALDEHÍDO; ALDEHÍDO ISOVALERICO; LEMON ALDEHÍDO H&R JS I; LILIAL; LINOLAL; LIRAL; MAJANTAL; MANDRINAL; MANDRAINE ALDEHÍDO 10% IN TEC BHT; MEFRANAL; MELONAL®; METHODY CITRONELLAL; METIL BUTIRALDEHÍDO; ALFA-METILCINAMALDEHÍDO; METIL FENILPENTENAL-4,2,2; METIL TIO PROPANAL-3; METIL TRIDECANAL-12 10 % VT; METIL-3-BUTEN-2-AL; METIL-5-FENIL-2-HEXEN-2-AL; MUGENAL 50 DPG; NEOCICLO CITRAL; NONADIENAL; TRANS, CIS-2,6; NONENAL CIS-6; NONENAL TRANS-2; ONCIDAL® 3/060251; PENITENAL TRANS-2; ALDEHÍDO DE PERILLA; FENILACETALDEHÍDO; FENILBUTENAL TRANS-2,2; FENILPROPIL ALDEHÍDO; PINO ACETALDEHÍDO; PROFRANESAL; PROPIONAL ALDEHÍDO 2-(P-TOLIL); ALDEHÍDO PROPIÓNICO; PS-IRALDEIN X NUEVO, SAFRANAL; ALDEHÍDO SALICÍLICO FG; SILVIAL; TETRAHIDRO CITRAL; TÍGLICO ALDEHÍDO-2,2; TOLIL ALDEHÍDO PARA FG; TRIDECENAL TRANS-2; TRIFERNAL; UNDECADIENAL-2,4; UNDECENAL TRANS-2; VERNALALDEHÍDO; VERTOCITRAL; VERTOMUGAL; VERTIPRENAL; VETRAL CRUDO; CINAMALDEHÍDO NAT. HM; Acetales: FLOROPAL; HEPTANAL DIETIL ACETAL; NONANDIENAL DIETIL ACETAL; OKOUMAL; FENILACET ALD. GLICERIN ACETAL; FENILACETALDEHÍDO DIMETIL ACETAL; Éster: JASMAL; JESSEMAL; KHARISMAL; TIRAMISONE®.

En una realización alternativa, en las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención, como sustancia activa a encapsular o como material de núcleo, se utiliza una mezcla de sustancias aromáticas o un aceite de perfume, o una mezcla de sustancias aromatizantes o un aromatizante. En este caso se trata de composiciones que contienen al menos una sustancia aromática o una sustancia aromatizante, y que pueden utilizarse para la producción de aceites de perfume o aromatizantes de esa clase. Las composiciones de esa clase, en particular las mezclas de sustancias aromáticas o aceites de perfume, comprenden preferiblemente dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez o aún más sustancias aromáticas. Las mezclas de sustancias aromáticas o aceites de perfumes preferiblemente están seleccionados del grupo compuesto por extractos de materias primas naturales; aceites esenciales, concretos, absolutos, resinas, resinoides, bálsamos, tinturas tales como, por ejemplo, tintura de ámbar gris; aceite de amyris; aceite de semillas de angélica; aceite de raíz de angélica; aceite de anís; aceite de artemisia; aceite de valeriana; aceite de albahaca; absoluto de musgo de árbol; aceite de laurel; aceite de artemisa; resina de benjuí; aceite de bergamota; absoluto de cera de abejas; aceite de alquitrán de abedul; aceite de almendra amarga; aceite de ajedrea; aceite de hojas de buchú; aceite de cabreuva; aceite de cade; aceite de cálam; aceite de alcanfor; aceite de cananga; aceite de cardamomo; aceite de cascarilla; aceite de cassia; absoluto de cassia; absoluto de castóreo; aceite de hojas de cedro; aceite de madera de cedro; aceite de cistus; aceite de citronela; aceite de limón; aceite de bálsamo de copaiba; aceite de cilantro; aceite de raíz de costus; aceite de comino; aceite de ciprés; aceite de davana; aceite de hierba de eneldo; aceite de semillas de eneldo; absoluto de Eau de brouts (del naranjo amargo); absoluto de musgo de roble; aceite de elemí; aceite de estragón; aceite de eucalipto citriodora; aceite de eucalipto; aceite de hinojo; aceite de agujas de pino; aceite de agujas de abeto; aceite de gálbano; resina de gálbano; aceite de geranio; aceite de pomelo; aceite de guayaco; bálsamo de gurjun; aceite de bálsamo de gurjun; absoluto de helicriso; aceite de helicriso; aceite de jengibre; absoluto de raíz de iris; aceite de raíz de iris; absoluto de jazmín; aceite de acorus; aceite de manzanilla azul; aceite de manzanilla romana; aceite de semillas de zanahoria; aceite de cascarilla; aceite de agujas de pino; aceite de menta verde; aceite de alcaravea; aceite de ládano; absoluto de ládano; resina de ládano; absoluto de lavandín; aceite de lavandín; absoluto de lavanda; aceite de lavanda; aceite de hierba limón; aceite de levístico; aceite de lima destilado; aceite de lima prensado; aceite de linalool; aceite de litsea cubeba; aceite de hojas de laurel; aceite de macis; aceite de mejorana; aceite de mandarina; aceite de corteza de massoia; absoluto de mimosa; aceite de semillas de almizcle; tintura de almizcle; aceite de salvia sclarea; aceite de nuez moscada; absoluto de mirra; aceite de mirra; aceite de mirto; aceite de hojas de clavo; aceite de flores de clavo; aceite de neroli; aceite de olíbano; aceite de opopanax; aceite de azahar; aceite de naranja; aceite de orégano; aceite de palmarosa; aceite de pachulí; aceite de perilla; aceite de bálsamo del Perú; aceite de hojas de perejil; aceite de semillas de perejil; aceite de petitgrain;

aceite de menta; aceite de pimienta; aceite de pimiento; aceite de pino; aceite de poleo; absoluto de rosa; aceite de palo de rosa; aceite de rosa; aceite de romero; aceite de salvia dalmata; aceite de salvia española; aceite de sándalo; aceite de semillas de apio; aceite de anís estrellado; aceite de styrax; aceite de tagetes; aceite de agujas de abeto; aceite de árbol de té; aceite de trementina; aceite de tomillo; bálsamo de tolú; 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 lías de vino; aceite de ajeno; aceite verde de invierno; aceite de Ylang-Ylang; aceite de hisopo, absoluto de algalia; aceite de hojas de canela; aceite de corteza de canela, así como fracciones de los mismos o ingredientes aislados de los mismos.

Agentes de refrigeración ilustrativos (refrigerantes) que se utilizan como sustancias activas lipofílicas en la producción de las microcápsulas según la invención, comprenden mentol o uno o varios derivados de mentol (por ejemplo L-mentol, D-mentol, mentol racémico, isomentol, neoisomentol, neomentol), mentil éter (por ejemplo (1-mentoxi)-2-propanodiol, (1-mentoxi)-2-metil-1,2-propanodiol, 1-mentilmetil éter), mentil éster (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 propilenglicolcarbonato de mentilo, glicolcarbonato de mentil-etileno, carbonato de mentilglicerina 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, O-mentilsuccinato-N,N-(dimetil) amida, O-mentilsuccinamida), mentano carboxamidas (por ejemplo ácido mentanocarboxílico-N-etilamida [WS3], N-alfa-(methanocarbonilo) glicin-etil éster [WS5], ácido mentanocarboxílico-N-(4-cianofenil)-amida, ácido mentanocarboxílico-N-(alcoxialquil)amida), mentona y derivados de mentona (por ejemplo L-mentona glicerolcetal), derivados del ácido 2,3-dimetil-2-(2-propil)-butanoico (por ejemplo ácido 2,3-dimetil-2-(2-propil)-butanoico-N-metilamida [WS23]), isopulegol o sus ésteres (1-(-)-isopulegol, acetato de 1-(-)-isopulegol), derivados de mentano (por ejemplo p-mentano-3,8-diol), cubebol o mezclas sintéticas o naturales que contienen cubebol, derivados de pirrolidona de derivados de cicloalquildona (por ejemplo 3-metil-2-(1-pirrolidinil)-2-ciclopenten-1-ona) o tetrahidropirimidin-2-onas (por ejemplo icilina o compuestos relacionados, como se describe en el documento WO 2004/026840). Otros agentes de refrigeración son 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; tienen un efecto de sabor. Los refrigerantes adecuados son bien conocidos en el área especializada 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, como sustancia activa a encapsular o como material de núcleo se utiliza un modulador de TRPV1 y TRPV3. Los moduladores de TRPV1 y TRPV3 se conocen en el estado de la técnica y se refieren a canales TRP (transient receptor potential channels, canales de potencial receptor transitorio) de la subfamilia vaniloide (TRPV). Los moduladores de TRPV1 transmiten un sabor picante y la sensación caliente asociada a la capsaicina y la piperina. La proteína TRPV3 pertenece a la familia de canales catiónicos no selectivos que funcionan en una pluralidad de procesos, incluyendo la sensación de temperatura y la vasorregulación. El canal TRPV3 es activado directamente por diversos compuestos naturales como el carvacrol, el timol y el eugenol. Algunos otros monoterpenoides, que causan una sensación de calor o son sensibilizadores de la piel, 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 sustancias activas con actividad biológica, por ejemplo tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, carnitina, carnosina, cafeína, ácido (desoxi)ribonucleico y sus productos de fragmentación, β -glucanos, retinol, bisabolol, alantoína, 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 sustancia activa a encapsular o como material de núcleo, como se describen en el documento US 2800457A.

El contenido de sustancia activa lipofílica o mezcla de sustancias activas lipofílicas para producir la microcápsula según la invención es de 90,0 a 99,9% en peso, preferiblemente de 97,0 a 99,5% en peso, con respecto al peso total de la fase interna no acuosa.

La proporción de uno o más componentes de la sustancia activa con respecto a la fase interna no acuosa preferiblemente es de entre 50:1 y 20:1, aún más preferiblemente de 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 sustancia activa.

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

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

Un coloide protector es un sistema polimérico que, en suspensión o dispersión, evita una agrupación (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 dirige su parte molecular polar, es decir, hidrofílica, a la fase acuosa. Debido a esta acumulación en la interfase, reduce la tensión de la interfase 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. En caso de propiedades emulsionantes suficientes del coloide protector, como, por ejemplo, carboximetilcelulosa, almidón modificado con ácido, alcohol polivinílico, derivados de amonio del alcohol polivinílico, sulfonatos de poliestireno, polivinilpirrolidonas, acrilatos de polivinilo, incluso se puede prescindir ventajosamente 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, preferiblemente trioles, en particular glicerina, 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, preferiblemente 1,3,5-trihidroxibenceno, polisacáridos, en particular glucosa, almidones o almidones modificados química, mecánica y/o enzimáticamente, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, en particular hidroxietilcelulosa cuaternizada, y carboximetilcelulosa,
- polivinilpirrolidona, copolímeros vinílicos del ácido maleico, lignosulfonatos de sodio, anhídrido del ácido maleico/copolímeros de estireno, copolímeros de etileno/del anhídrido del ácido 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 olíbano, 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 producir las microcápsulas según la invención se prefiere especialmente alcohol polivinílico o sus derivados de amonio, 1,3,5-trihidrobenceno 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 esta solicitud, con el presente procedimiento se pueden proporcionar envolturas de cápsula biobasadas y biodegradables. Por lo tanto, en el procedimiento según la invención, el almidón y los polímeros animales y vegetales también actúan como los así 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 preferiblemente almidones modificados con ácido, almidones modificados con álcali, almidones oxidados, almidones acetilados, almidones succinizados o almidones octenil - succinizados.

Según la presente invención también se pueden emplear combinaciones de dos o más coloides protectores diferentes de los mencionados anteriormente para producir la microcápsula según la invención.

En el procedimiento según la invención ha demostrado ser especialmente ventajoso que en la fase acuosa externa se utilice una combinación de uno de los coloides protectores mencionados anteriormente y almidón o almidón modificado

como otro coloide protector. Mediante una combinación de este tipo se estabiliza la emulsión debido al elevado número de grupos hidroxilo y, por otro lado, se favorece una reacción entre el coloide protector y el (los) poliisocianato(s), donde el equilibrio de reacción durante la reacción de los coloides protectores con los poliisocianato(s) se lleva hacia el lado de los productos, es decir, de los poliuretanos. Además, el gran número de grupos hidroxilo en el almidón permite la formación 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 de al menos un poliisocianato. Por ejemplo, debido a su tamaño, la glicerina reacciona más rápidamente con los grupos isocianato que, por ejemplo, el almidón.

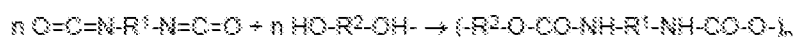
Por lo tanto, mediante la selección del coloide protector se puede controlar la reticulación del coloide protector con los grupos isocianato del poliisocianato.

Se han demostrado combinaciones particularmente ventajosas de glicerina con almidón o con almidón modificado o la combinación de glicerina con hidroxietilcelulosa cuaternizada; con una combinación de este tipo se aprovechan las propiedades descritas anteriormente de ambos coloides protectores: alta velocidad de reacción de la glicerina por un lado y número de grupos funcionales polimerizables de los otros coloides protectores por el otro.

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

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

Sorprendentemente, se determinó que ya durante la emulsificación o suspensión de la fase interna no acuosa en la fase acuosa externa en presencia del coloide protector, preferiblemente un poliol, en las interfases de las gotas de aceite de sustancia activa hidrófoba emulsionadas o suspendidas a encapsular, que forman el núcleo de la microcápsula según la invención y la fase externa exterior, se forma una reticulación cerca del núcleo mediante polimerización de la interfase. La reticulación se basa en la reacción de poliadición del poliisocianato con el coloide protector, preferiblemente de un poliol, formando una envoltura de cápsula o pared de cápsula de poliuretano según la siguiente fórmula:



Esto se observa en la producción de gas y la liberación de dióxido de carbono.

Mediante la formación de una capa de polímero ya durante la etapa de emulsificación se protegen la (las) sustancia(s) activa(s) a encapsular, en particular sustancias activas 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 sustancia(s) activa(s) lipofílica(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, según la presente invención, se encuentra preferiblemente en un rango de 1:50 a 1:10, más preferiblemente en un rango de 1:40 a 1:30.

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

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, preferiblemente 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.

Al menos un coloide protector puede, pero no debe, ser parte de la envoltura de la 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, formarán unidades de reticulación de poliuretano que forman parte de la envoltura de la cápsula o de la pared de la cápsula, a saber, en cantidades de 0,1 a un máximo del 15% en peso, preferiblemente sin embargo en el rango de 1 a 5% en peso y aún más preferiblemente de 1,5 a 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 (oleosa/orgánica/hidrofóbica) y la fase acuosa externa (hidrofílica), en el procedimiento según la invención se añade opcionalmente un emulsionante o un agente auxiliar emulsionante a la fase acuosa externa. La adición de un emulsionante se realiza opcionalmente cuando el coloide protector no presenta propiedades emulsionantes o estas solo son escasas o insuficientes. Si se utiliza un coloide protector emulsionante, se puede prescindir ventajosamente del uso de un emulsionante.

En el procedimiento según la invención se emplean preferiblemente emulsionantes de aceite en agua, que posibilitan una distribución homogénea de las gotas de aceite de la fase interna no acuosa en la fase acuosa externa y estabilizan la emulsión. Lo mismo se aplica a la mezcla de sustancias activas sólidas no solubles en la fase acuosa externa para estabilizar la suspensión así obtenida.

Como emulsionantes se consideran, por ejemplo, tensioactivos no ionogénicos de al menos uno de los siguientes grupos:

- productos de acumulación de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno en alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de carbono, en ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, en alquilfenoles con 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo, así como alquilaminas con 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo; oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno con 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo (alqueno) y sus análogos etoxilados;
- productos de acumulación de 1 a 15 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- productos de acumulación de 15 a 60 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- ésteres parciales de glicerol y/o sorbitán con ácidos grasos ramificados insaturados, lineales o saturados 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 poliglicerina (grado de autocondensación medio de 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, preferiblemente glicerina o poliglicerina;
- mono-, di- y trialquilfosfatos, así como mono-, di- y/o tri-PEGalquilfosfatos y sus sales;
- alcoholes de lana;
- copolímeros de polialquilpoliéter de polisiloxano o derivados correspondientes; copolímeros de bloque, por ejemplo, polietilenglicol-30 dipolihidroxiestearato; emulsionantes poliméricos, por ejemplo, tipos de Pemulen (TR-1, TR-2) de Goodrich Cosmedia® SP de Cognis;
- polialquilenglicoles, así como carbonato de glicerina.

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, como por ejemplo ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico, así como ácidos dicarboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono, 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 portan en la molécula al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y un grupo sulfonato. Los tensioactivos zwitteriónicos especialmente adecuados son las así llamadas betaínas, como los N-alquil-N, N-dimetilamonio glicinatos, por ejemplo, el alquilglicinato de coco y dimetilamonio, N-acilaminopropil-N, N-dimetilamonio glicinato, por ejemplo, el glicinato de cocoacilaminopropilo dimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxi-etilimidazolin con respectivamente 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo, así como el glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. Se prefiere especialmente el derivado de amida de ácido graso conocido bajo la denominación CTFA, cocamidopropil betaína.

También son agentes emulsionantes adecuados los tensioactivos anfólicicos. Por tensioactivos anfólicicos 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 anfólicicos adecuados son N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilamino-butíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropilglicinas, 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 anfólicicos especialmente preferidos son el N-alquilaminopropionato de coco, el propionato de cocoacilaminoetilamino y la acilsarcosina C12/18.

Por último, los tensioactivos catiónicos también se tienen en cuenta como emulsionantes, donde son especialmente preferentes los del tipo de los ésterquats, preferiblemente sales de ésteres de trietanolamina de ácidos grasos cuaternizados con metilo, hidroxietilcelulosa cuaternizada, quitosano modificado con propilenglicol y cuaternizado con epíclorhidrina, cloruro de diestearildimetilamonio (DSDMAC), cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio, cloruro de cetilalconio, cloruro de cetilpiridinio, bromuro de cetiltrimetilamonio (bromuro de cetrimonio), cloruro de decualinio.

Los emulsionantes se pueden añadir a la fase acuosa externa en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la fase acuosa externa.

La solución acuosa de emulsionante- coloide protector se prepara preferiblemente agitando, añadiendo sucesivamente el coloide protector y el emulsionante a la fase acuosa externa o de forma inversa, o añadiendo simultáneamente el coloide protector y el emulsionante 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 opcionalmente estabilizadores disueltos o dispersos, para evitar una segregación de la fase interna no acuosa (oleosa) y de la fase acuosa externa.

Los estabilizadores preferidos para la producción de las microcápsulas a base de isocianato según la presente invención son principalmente copolímeros acrílicos que tienen grupos sulfonato. También son adecuados los copolímeros de acrilamidas y ácido acrílico, los copolímeros de acrilatos de alquilo y N-vinilpirrolidona como, por ejemplo, LUVISKOL® K15, K30 o K90 (BASF); los policarboxilatos de sodio, los poliestirenosulfonatos de sodio, los copolímeros de anhídrido de vinilo y metilvinil éter del ácido maleico, así como los copolímeros de anhídrido de etileno, isobutileno o estireno del ácido maleico, la celulosa microcristalina, que se comercializa, por ejemplo, bajo la denominación VIVAPUR®, la goma diutana, la goma xantana o las carboximetilcelulosas.

La cantidad de uso de los estabilizadores puede ubicarse en el rango de 0,01 a 10% en peso y, en particular, en el rango de 0,1 a 3% en peso, en cada caso con respecto a la fase acuosa externa.

La producción de la emulsión de aceite en agua en el procedimiento según la invención se realiza mezclando la fase interna no acuosa y la fase acuosa externa (a3). La relación en peso de la fase no acuosa interna con respecto a la fase acuosa externa se encuentra preferiblemente en un rango de 2:1 a 1:10, más preferiblemente en un rango de 1:2 a 1:4.

La formación de emulsiones en el caso de sustancias activas líquidas o la formación de suspensión en el caso de sustancias activas sólidas, es decir, la emulsificación o suspensión de la fase interna no acuosa u oleosa en la fase externa acuosa o hidrofílica, se produce bajo una alta turbulencia o un 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 puede tener lugar de forma continua o discontinua. Con el aumento de la viscosidad de la fase acuosa o con la caída de la viscosidad de la fase oleosa, 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 mediante agitación.

La emulsificación o dispersión de la fase interna no acuosa en la fase acuosa externa, para la producción de microcápsulas según la invención, se realizó por medio de una turbina de emulsión (agitador de alta velocidad IKA Eurostar 20). El proceso de emulsificación en la etapa (a3) del procedimiento según la invención, de manera ventajosa, se realiza durante un tiempo de 30 segundos a 20 minutos, preferiblemente de 1 a 4 minutos, a una velocidad de agitación de 1000 rpm a 5000 rpm, preferiblemente a 3000 rpm a 4000 rpm.

Después de completar la etapa de emulsificación o dispersión (a3), se encuentra presente una emulsión de aceite en agua, donde la fase oleosa interna con la (las) sustancia(s) activa(s) a encapsular está finamente dispersa en forma de gotas o emulsionada 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 cubierta o pared de la cápsula mediante agitación. La primera polimerización y/o reticulación se realiza mediante la adición de al menos un aminoácido o al menos un clorhidrato de aminoácido, preferiblemente en forma de una solución acuosa, y mediante la adición de un catalizador.

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

A menudo es ventajoso utilizar el aminoácido como clorhidrato. Los clorhidratos del aminoácido son más fácilmente

solubles en agua. Además, mediante el uso del aminoácido como clorhidrato, el valor de pH de la mezcla de reacción se desplaza al ácido, por lo que, además de una solubilidad mejorada, también se puede esperar una mayor reactividad entre al menos un poliisocianato y el primer aminoácido, y con ello una mayor polimerización y/o reticulación entre estos dos componentes, que son más fácilmente solubles en agua.

5 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.

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

20 De los aminoácidos mencionados anteriormente, el aminoácido que reacciona de forma 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 aminoácidos como agente de reticulación es particularmente ventajoso desde el punto de vista medioambiental con respecto a la biodegradabilidad y la biocompatibilidad.

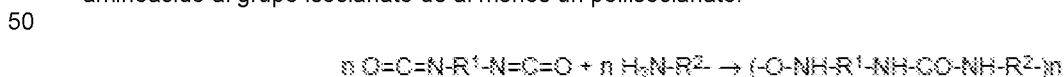
25 El aminoácido o el clorhidrato de aminoácido, es decir, el primer agente de reticulación, se añade a la emulsión como tal, por ejemplo, como un sólido, o preferiblemente en forma de una solución acuosa. El aminoácido o el clorhidrato de aminoácido está contenido en la solución acuosa en una concentración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

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

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

40 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, formando 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 primer aminoácido o el clorhidrato de aminoácido es lo suficientemente rápida, no requiere ningún catalizador.

45 La formación de las primeras unidades de reticulación o de la primera matriz 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 forman la envoltura de cápsula o 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 de al menos un clorhidrato de aminoácido al grupo isocianato de al menos un poliisocianato:



55 En el procedimiento según la invención, se forman primeras unidades de reticulación, en particular unidades de reticulación de poliurea, mediante polimerización de la interfase en la interfase de las gotas de aceite emulsionadas o suspendidas, que comprenden la sustancia activa lipofílica a encapsular. Mediante la formación de primeras unidades de reticulación, las gotitas de aceite emulsionadas o dispersas con la (las) sustancia(s) activa(s) se encierran en la interfase en su lado exterior por las unidades de reticulación; de este modo, se genera una pared de la cápsula, lo que dificulta la difusión de la sustancia activa encapsulada.

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

La característica del procedimiento según la invención es que el catalizador no se añade ya a la fase acuosa externa antes de la etapa de emulsificación, sino que el catalizador se añade solo después de la obtención de la emulsión de

aceite en agua de la etapa (a3) de la emulsión o suspensión.

El orden diferente de la adición del catalizador conduce sorprendentemente a una composición diferente de la envoltura o pared de la cápsula, como se muestra en los siguientes ejemplos de realización y en la figura 3.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la adición del catalizador tiene una influencia significativa en la distribución de tamaño y la estabilidad de las microcápsulas: La estabilidad de las microcápsulas del estado de la técnica, donde se añade el catalizador a la fase acuosa antes de la etapa de emulsificación, es claramente menor. Las microcápsulas según la invención 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, que se produjeron según el estado de la técnica y donde el catalizador se añadió directamente a la fase acuosa externa y ya en la etapa de emulsión o suspensión, como se ilustra en los siguientes ejemplos de realización.

A este respecto, no es relevante si el catalizador se añade junto con el primer aminoácido después de la etapa de emulsificación o si el catalizador se añade separado del primer aminoácido, es decir, antes de la adición del primer aminoácido o solo después de la adición del primer aminoácido. A pesar de los diferentes procedimientos de adición del catalizador, se obtienen microcápsulas constantes con una calidad constante, es decir, estabilidad, como se ilustra en los siguientes ejemplos de realización. Ventajosamente, el catalizador se dispersa o disuelve primero en agua y, a continuación, se añade a la emulsión o suspensión.

El catalizador que se añade en el procedimiento según la invención es preferiblemente diazabicyclo [2. 2. 2]octano (DABCO), también llamado trietilendiamina (TEDA), una amina terciaria bicíclica. El DABCO se utiliza generalmente como catalizador para la producción de plásticos de poliuretano. La amina terciaria con pares de electrones libres favorece la reacción entre al menos un poliisocianato polimerizable en la fase interna no acuosa y los grupos amino del aminoácido o el clorhidrato de aminoácido en la fase acuosa externa.

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. Rumao, *Catalysis in Isocyanate Reactions*, Polymer Reviews, 1970, 5:1, páginas 103 - 149, DOI:10. 1080/15583727008085365.

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, tal como se describe en K. C. Frisch & L. P. Rumao, *Catalysis in Isocyanate Reactions*, Polymer Reviews, 1970, 5:1, páginas 103 - 149, DOI:10. 1080/15583727008085365.

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

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

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

La relación del catalizador en la emulsión o suspensión con respecto a por lo menos un poliisocianato en la fase interna no acuosa preferiblemente se encuentra en un rango de 1:20 a 1:50.

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

La adición del aminoácido o del clorhidrato de aminoácido y del catalizador en el procedimiento según la invención se realiza preferiblemente a una velocidad de agitación de 500 rpm a 2000 rpm, de forma especialmente preferente a 1000 rpm a 1500 rpm, y a temperaturas de 20 °C a 30 °C, preferiblemente a temperaturas de 22 °C a 25 °C.

La primera polimerización y/o reticulación en el procedimiento según la invención se lleva a cabo durante un periodo de aproximadamente 10 minutos a 20 minutos, preferiblemente durante un periodo de 12 a 18 minutos y del modo más preferible durante un periodo de aproximadamente 15 minutos.

Resultó sorprendente que la adición del catalizador después de la etapa de emulsificación o dispersión 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, que se produjeron sin la adición de un catalizador.

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

5 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 grupos hidroxilo de la emulsión de aceite en agua para continuar con la reticulación de la envoltura de la cápsula o la pared de la cápsula.

10 Al menos un donante de grupos hidroxilo es preferiblemente 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.

El donante de grupos hidroxilo está seleccionado del grupo que consiste en glicerina, propilenglicol, 1,3,5-trihidroxibenceno, almidones, almidones modificados, derivados de celulosa como hidroxietilcelulosa, en particular hidroxietilcelulosa cuaternizada, o carboximetilcelulosa y mezclas de los mismos. Se prefieren la glicerina y el almidón; lo más preferible es la glicerina.

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 preferiblemente almidones modificados con ácido, almidones modificados con álcali, almidones oxidados, almidones acetilados, almidones succinizados o almidones octenil - succinizados.

25 Según la presente invención, también se puede utilizar una combinación de dos donantes de grupos hidroxilo diferentes para la producción de la microcápsula según la invención. Es ventajoso el uso de una combinación con glicerina o almidón.

30 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, la glicerina reacciona más rápidamente con los grupos isocianato que, por ejemplo, el almidón.

35 Se ha demostrado que las combinaciones particularmente ventajosas son la glicerina con almidón o con almidón modificado; con tales combinaciones se aprovechan las propiedades descritas anteriormente de ambos donantes de grupos hidroxilo: alta velocidad de reacción de la glicerina, por un lado, y número de grupos funcionales polimerizables de los otros donantes de grupos hidroxilo, por otro lado.

40 Mediante la reacción del al menos un poliisocianato con los grupos hidroxilo del donante de grupos hidroxilo se forman otras unidades de reticulación, es decir, segundas, o una segunda matriz de reticulación para estructurar o formar la envoltura o pared de la cápsula, cuya estructura se puede derivar de forma análoga a las unidades de reticulación de poliuretano a partir de poliisocianatos y coloide protector, como se ha descrito anteriormente.

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

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

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

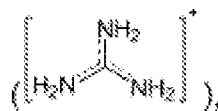
55 Además, es preferible que la etapa de reticulación adicional se lleve a cabo mediante la adición del donante de grupos hidroxilo a velocidades de agitación de 900 rpm a 1700 rpm, preferiblemente de 1000 rpm a 1300 rpm.

En este contexto se ha comprobado que una adición del donante de grupos 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 grupos hidroxilo en la solución acuosa es preferiblemente del 10% al 70% y aún más preferiblemente la concentración del donante de grupos hidroxilo en la solución acuosa es del 40% al 60%.

60 A la segunda etapa de polimerización y/o reticulación (b) en el procedimiento según la invención le sigue otra, es decir, la tercera etapa de polimerización y/o reticulación (c). En esta tercera etapa de polimerización y/o reticulación, a la emulsión de aceite en agua obtenida en la etapa de reticulación (b) se añade al menos una amina básica o un donante de grupos guanidinio como tercer agente de reticulación. La amina básica y el donante de grupos guanidinio se

seleccionan del grupo que consiste en arginina, clorhidrato de arginina, carbonato de guanidinio, clorhidrato de guanidinio, guanina, guanosina, creatina, creatinina y mezclas de los agentes de reticulación mencionados de los dos grupos.

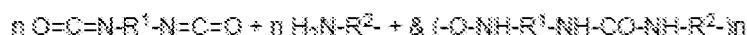
- 5 Ambos, la arginina ($\text{NH}_2\text{-C(=NH)-R}$) y el donante de grupos guanidinio



- 10 debido a su estructura y al número de grupos amino, presentan una alta reactividad y funcionalidad para la polimerización con al menos un poliisocianato.

El tercer agente de reticulación se añade a la emulsión o suspensión 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, preferiblemente de 1 mol/l.

- 15 Mediante la adición de un tercer agente de reticulación, se forman una tercera matriz de reticulación o terceras unidades de reticulación en el procedimiento según la invención. Estas terceras unidades de reticulación se basan en la reacción de poliadición de polímeros u oligómeros individuales del poliisocianato o de los poliisocianatos con los grupos amino para la formación de una envoltura de cápsula o de una pared de cápsula a base de una estructura de poliurea. La formación del enlace de poliurea o de la estructura de poliurea se realiza mediante poliadición del/de los grupo(s) amino ($-\text{NH}_2$) de al menos una amina básica y/o del donante de grupos guanidinio al grupo isocianato de al menos un poliisocianato:



- 25 Mediante la formación de tales unidades de reticulación de poliurea adicionales, las unidades de reticulación de poliurea y las unidades de reticulación de poliuretano formadas en la primera y segunda etapa de polimerización y/o reticulación (a4) y (b) se reticulan y compactan aún más.

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

- 35 La tercera etapa de reticulación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 60 a 80 °C, preferiblemente de 65 a 75 °C.

- 40 Mediante la combinación de la primera etapa de reticulación entre poliisocianato y un primer aminoácido, la segunda etapa de reticulación entre poliisocianato y donante de grupos hidroxilo y la tercera etapa de reticulación entre poliisocianato y una amina básica o donante de grupos guanidinio se pueden generar unidades de reticulación de poliurea y poliuretano o matrices de reticulación que estructuran la envoltura de la cápsula o la pared de la cápsula. Además, las primeras, segundas y terceras unidades de reticulación de poliurea y poliuretano se reticulan espacialmente entre sí durante el procedimiento según la invención mediante las etapas de reticulación secuenciales.

- 45 Cuanto mayor sea el número de grupos funcionales de reticulación, tanto mayor será la reticulación espacial y tanto más estable será la envoltura o pared de la cápsula resultante de la microcápsula. Por ejemplo, el gran número de grupos hidroxilo en el almidón permite la formación de reticulaciones espacialmente particularmente pronunciadas. Además del número de grupos funcionales, la longitud de la cadena de los componentes individuales de la envoltura de la cápsula o de la pared de la cápsula también influye significativamente en las propiedades mecánicas, es decir, en la estabilidad de las microcápsulas: los componentes de la envoltura de la cápsula o de la pared de la cápsula de cadena más larga, (por ejemplo, los poliisocianatos), conducen a la formación de envolturas de la cápsula o paredes de la cápsula más estables.

- 50 Durante las etapas de reticulación, la potencia de agitación se reduce, preferiblemente a una velocidad de agitación de aproximadamente 800 a 1200 rpm, para no volver a desarmar inmediatamente las unidades de reticulación que se forman para conformar la cubierta de la cápsula.

Después de la tercera etapa de polimerización y/o reticulación y de la reticulación y formación completas de la envoltura o pared de la cápsula, las cápsulas producidas según el procedimiento según la invención se presentan como microcápsulas en bruto en forma de una dispersión acuosa o una suspensión.

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

Además, es ventajoso añadir sustancias a la fase acuosa externa para el endurecimiento. Para ello, se utilizan sustancias de 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 corigalina. Para el endurecimiento, se añade una preparación acuosa de los taninos a la dispersión acuosa que contiene las microcápsulas en bruto. Por lo general, los taninos se añaden en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso, con respecto a las microcápsulas.

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

Para evitar una segregación o separación 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 preferiblemente un agente espesante.

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

Para mejorar la durabilidad, se añaden opcionalmente uno o varios conservantes a la suspensión de microcápsulas o la suspensión de microcápsulas se seca.

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

Alternativamente, las microcápsulas se separan y se secan para su conservación.

Básicamente, se consideran procedimientos como la liofilización, pero se prefiere un secado por pulverización, por ejemplo, en el lecho fluidizado. Ha demostrado ser ventajoso añadir a la dispersión otros polisacáridos, preferiblemente dextrinas y en particular maltodextrinas, a temperaturas de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 °C y preferiblemente aproximadamente 40 °C, que favorecen 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 preferiblemente 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 preferiblemente de aproximadamente 180 a 185 °C y la temperatura de salida es de aproximadamente 70 a aproximadamente 80 °C y preferiblemente de aproximadamente 72 a 78 °C.

Un criterio importante para la empleabilidad de las microcápsulas es la relación en peso entre el material de núcleo y el material de la pared de la cápsula. Mientras que, por un lado, se busca una proporción lo más alta posible de material de núcleo para permitir un valor útil lo más alto posible de las cápsulas, por otro lado es necesario que las cápsulas presenten una proporción suficiente de material de la pared de la cápsula para que se garantice la estabilidad de las cápsulas.

Según la invención, ha resultado especialmente ventajoso que las microcápsulas estén conformadas de tal manera que las microcápsulas presenten una relación en peso de material de núcleo con respecto al material de la pared de la cápsula que sea de 50:50 a 90:10, preferiblemente de 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 una mezcla de isocianato compuesta por diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 80:20. Además, se utilizaron como primer aminoácido lisina·HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como segundo aminoácido/donante de grupos guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector goma arábica de

tipo Seyal e hidroxietilcelulosa cuaternizada como emulsionante. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. El catalizador se añadió a la mezcla de reacción solo después de la etapa de emulsificación.

Las microcápsulas según el estado de la técnica se produjeron utilizando una mezcla de isocianato compuesta por diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 80:20. Como primer aminoácido se utilizó lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como segundo aminoácido/donante de grupos guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector se utilizó alcohol polivinílico. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. El catalizador se añadió a la fase acuosa antes de la emulsificación y se disolvió en la misma.

Para determinar el tamaño de partícula, en el marco de un proceso dinámico, se dispersaron en agua las microcápsulas según la invención y las microcápsulas del estado de la técnica, y a continuación se determinó el tamaño de partícula por medio de difracción láser. Dependiendo del tamaño de la cápsula, el haz láser se refracta de manera diferente y, por lo tanto, se puede convertir a un tamaño. Para ello se utilizó la teoría de Mie. Para la medición de partículas se utilizó un analizador MALVERN Mastersizer 3000.

Las microcápsulas según la invención se caracterizan porque presentan una distribución de tamaño de partícula, en el caso de un valor $d(0,5)$, de 10 μm a 80 μm , preferiblemente, 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 muestran en la figura 2.

La comparación directa de las microcápsulas muestra que con el procedimiento según la invención pueden producirse microcápsulas con una distribución de tamaño de partícula claramente mejor en comparación con microcápsulas que se producen según el estado de la técnica.

En la figura 3 se representan las imágenes IR de las microcápsulas según la invención y de microcápsulas del estado de la técnica.

Las microcápsulas según la invención se produjeron a partir de una combinación de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, para la reticulación se utilizaron como primer aminoácido lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como donante de grupos amina básica/guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector goma arábiga de tipo Seyal e hidroxietilcelulosa cuaternizada como emulsionante. La adición del catalizador tuvo lugar solo después de la etapa de emulsificación.

Las microcápsulas del estado de la técnica se produjeron a partir de una combinación de diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 80:20. Además, para la reticulación se utilizaron como primer aminoácido lisina*HCl y como donante de amina básica/guanidinio, se utilizó carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector alcohol polivinílico. El catalizador se añadió a la fase acuosa antes de la emulsificación y se disolvió en la misma.

En el gráfico se pueden ver diferencias claras de las bandas, especialmente en el área de huellas dactilares. En el caso de 1050 cm^{-1} se puede ver una banda significativamente más intensa en comparación con el estado de la técnica, que indica poliuretanos y también poliéster (como resultado, por ejemplo, de la goma arábiga). Además, en el caso de 1500 cm^{-1} hay una nueva banda que indica enlaces $\text{C}=\text{C}$, que se deben, por ejemplo, a isocianatos aromáticos. En el caso de 1750 cm^{-1} , la vibración indica una proporción significativamente mayor de átomos de carbono - carbonilo. La comparación de los espectros IR muestra que las microcápsulas según la invención se diferencian de las microcápsulas del estado de la técnica en su composición. 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 una red o polímero de poliurea/poliuretano.

El procedimiento según la presente invención para la producción de microcápsulas de poliurea/poliuretano se caracteriza ventajosamente por el hecho de que la realización de las etapas individuales del procedimiento, en particular la realización de las etapas individuales de reticulación, es independiente del valor de pH. Por lo tanto, el procedimiento según la invención es más sencillo y más corto 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 pérdida o disminución en la funcionalidad de las microcápsulas, como por ejemplo propiedades olfativas y propiedades secundarias positivas, como por ejemplo alta estabilidad, a saber, la capacidad de retención de la sustancia activa.

La realización independiente del valor de pH de las etapas de reticulación también permite ventajosamente la encapsulación de sustancias activas lipofílicas que presentan una funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster. Con las envolturas de cápsulas a base de poliisocianato del estado de la técnica normalmente solo se pueden envolver sustancias activas seleccionadas. Por el contrario, la encapsulación con poliisocianatos según el estado de la técnica

no es adecuada para la encapsulación de sustancias aromáticas o aceites aromáticos con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster. En la encapsulación a un valor de pH alcalino, los ácidos carboxílicos se desprotonan, los aldehídos oxidados (ácidos carboxílicos) se vuelven análogos y los ésteres se saponifican, con lo que se produce una pérdida de las sustancias activas lipofílicas y, por otro lado, la emulsión resultante se vuelve inestable. Por lo tanto, el uso de una microencapsulación de esa clase es limitado con respecto a las sustancias activas y, por lo tanto, solo es adecuado, por ejemplo, para un espectro reducido de sustancias aromáticas o aceites aromáticos, mientras que tales procedimientos de microencapsulación no se consideran para sustancias aromáticas o aceites aromáticos con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o ésteres. Sin embargo, las sustancias aromáticas con funcionalidades de aldehído, ácido carboxílico o éster se encuentran entre los representantes más importantes de las sustancias aromáticas o aceites aromáticos. Las etapas de reticulación independientes del valor de pH en el procedimiento según la invención permiten, por lo tanto, la encapsulación efectiva de tales sustancias de perfume o aceites de perfume lipofílicos.

Con el procedimiento según la invención es posible depositar mediante polimerización de interfase unidades de reticulación a base de poliurea y poliuretano definidas de forma alternada alrededor del núcleo, de la(las) sustancia(s) activa(s) lipofílica(s) y, de este modo, generar la estructura de una pared de cápsula o de una envoltura de cápsula estable. Los componentes principales de la envoltura o pared de la cápsula forman básicamente matrices de reticulación o unidades de reticulación de poliurea o poliuretano. Las unidades de reticulación, a su vez, se reticulan entre sí durante el procedimiento y forman una estructura de red tridimensional, contribuyendo así a la estabilidad de la envoltura o pared de la cápsula. Además, el coloide protector (por ejemplo, almidón) también puede estar presente a través de enlaces de poliuretano en la envoltura de la cápsula o en la pared de la cápsula.

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

Las microcápsulas de poliurea/poliuretano se caracterizan porque están estructuradas de o comprenden:

- un núcleo que comprende al menos una sustancia activa hidrófoba; y
- una envoltura de cápsula de una reticulación secuencial de unidades de poliisocianato con grupos amino funcionales o grupos hidroxilo, que comprende un producto de reacción de
 - una primera reticulación de poliisocianato con dos o más grupos isocianato en presencia de un coloide protector con, al menos, un aminoácido o un clorhidrato de aminoácido y de un catalizador,
 - otra segunda reticulación/polimerización con al menos un donante de grupos hidroxilo, y
 - otra tercera reticulación/polimerización con al menos una amina básica y/o un donante de grupos guanidinio.

La reticulación secuencial de unidades de poliisocianato con grupos amino funcionales o grupos hidroxilo en las tres etapas de reticulación comprende no solo una reticulación lineal, sino también una reticulación tridimensional, es decir, espacial, que resulta en una pared de cápsula estable de matrices de reticulación o unidades de reticulación definidas de forma alternada y densas y, por lo tanto, estables, a base de poliuretano y poliurea.

En una realización preferida, la envoltura de la cápsula de la microcápsula de poliurea/poliuretano según la invención comprende:

- (i) primera matriz de reticulación o unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o más grupos poliisocianato con al menos un coloide protector y al menos un primer aminoácido o un clorhidrato de aminoácido;
- (ii) segunda matriz de reticulación o unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o más grupos poliisocianato con al menos un donante de grupos hidroxilo; y
- (iii) tercera matriz de reticulación o unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos poliisocianato con al menos una amina básica y/o un donante de grupos guanidinio.

La primera matriz de reticulación o las primeras unidades de reticulación de la envoltura de cápsula, de la microcápsula según la invención, se trata de una red a base de poliurea. La segunda matriz de reticulación o las segundas unidades de reticulación consisten en una red a base de poliuretano y la tercera matriz de reticulación o las terceras unidades de reticulación consisten en otra red a base de poliurea. Preferiblemente, la primera matriz de reticulación y/o la segunda matriz de reticulación y/o la tercera matriz de reticulación están aún más reticuladas entre sí a través de grupos funcionales de sus componentes.

La composición de las unidades de reticulación de poliurea y poliuretano depende del poliisocianato utilizado y de los agentes de reticulación utilizados, es decir, coloide protector, aminoácido, donante de grupos hidroxilo, y amina básica o donante de grupos guanidinio. Las unidades de reticulación generadas durante las etapas de reticulación continúan reticulando a través de grupos funcionales libres en el transcurso del procedimiento según la invención y, por lo tanto, forman una envoltura de cápsula o pared de cápsula reticulada tridimensionalmente o reticulada espacialmente.

Además de la formación de poliuretano y de poliurea descrita anteriormente, en las etapas de reticulación descritas

anteriormente, debido a la reactividad de los subproductos de poliisocianatos, se producen, por ejemplo, urea, alofanato, biuret, uretdiona, carbodiimida, uretonimina, etc., tal como se describen en M. F. Sonnenschein, Introduction to Polyurethane Chemistry, Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends, primera edición, 2015, John Wiley & Sons, páginas 105 a 126. Estos subproductos forman parte de la envoltura o pared de la cápsula.

Sorprendentemente, las cápsulas de sustancias aromáticas de poliurea/poliuretano, que se produjeron según el procedimiento según la invención, presentan una mayor estabilidad y una reducción del aceite de perfume que sale de forma no deseada, 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 1,1, preferiblemente 1,3 e incluso más preferiblemente 1,5, como se ilustra en los siguientes ejemplos de realización.

Las microcápsulas según la invención presentan un contenido de sustancia activa hidrófoba libre del 0,5% en peso o menos, preferiblemente un contenido del 0,3% en peso o menos, y aún más preferiblemente un contenido del 0,2% en peso.

Además, las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención muestran una mejora significativa en el rendimiento sensorial (liberación de sustancias aromáticas) en comparación con las cápsulas del estado de la técnica en un factor de al menos 1,1 a por lo menos 1,5, que puede atribuirse a la encapsulación estable de sustancias activas y a las bajas pérdidas de sustancias activas asociadas a ello. Por lo tanto, las microcápsulas según la invención muestran una intensidad sensorial significativamente mayor al liberarse las sustancias aromáticas, al abrir las cápsulas por fricción mecánica o por presión, como se ilustra en la figura 4.

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 sustancias aromatizantes, incluso sustancias aromáticas o aromatizantes que presentan una funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster, de modo que no existen restricciones con respecto a sustancias activas individuales.

Debido a sus propiedades ventajosas, en particular su estabilidad y la liberación selectiva de las sustancias activas, las microcápsulas según la invención son adecuadas para un amplio espectro de aplicaciones y, en particular, para su uso en productos de uso doméstico, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, potenciadores de aroma, lociones aromatizantes, potenciadores de fragancia, cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos, recubrimientos de impresión para papel y similares.

Por tanto, la presente invención se refiere en otro aspecto al uso de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención o de una dispersión de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención para la producción de productos para uso doméstico, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, agentes de lavado, potenciadores de aroma, lociones aromatizantes, potenciadores de fragancia, 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 uso doméstico, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, agentes de lavado, potenciadores de aroma, lociones aromatizantes, potenciadores de fragancia, cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos, recubrimientos de impresión para papel y similares, que comprenden las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención o una suspensión de las microcápsulas de poliurea/poliuretano según la invención.

Ejemplos de realización

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

Ejemplo de realización N.º 1 - Estabilidad de la cápsula

Los siguientes datos de estabilidad se refieren a un ensayo a 50 °C en una formulación comercial, como potenciadores de aroma o suavizantes.

Como capsulas del estado de la técnica se eligieron por regla general cápsulas, cuyas paredes de la cápsula se deben igualmente a una red de poliurea/poliuretano. Las microcápsulas según el estado de la técnica se produjeron utilizando una mezcla de isocianato compuesta por diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 80:20. Como primer aminoácido se utilizó lisina*HCl, como glicerina de donante de grupo hidroxilo y como segundo aminoácido/carbonato de guanidinio de donante de grupo guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector se utilizó alcohol polivinílico. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. El catalizador se añadió a la fase acuosa antes de la emulsificación y se disolvió en la misma.

Las microcápsulas según la invención se produjeron utilizando una mezcla de isocianato compuesta por diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 80:20. Además, se utilizaron como primer aminoácido lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como segundo aminoácido/donante de grupos guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector goma arábica de tipo Seyal e hidroxietilcelulosa cuaternizada como emulsionante. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. El catalizador se añadió a la mezcla de reacción solo después de la etapa de emulsificación.

Los aceites libres se determinaron dejando reposar la mezcla en isopropanol durante 30 segundos y, a continuación, el aceite restante en las microcápsulas se determinó mediante microextracción en fase sólida (en inglés, solid phase micro- extraction, SPME) y GC/MS (cromatografía de gases-masas) subsiguiente.

Tabla 1:

Muestra	3 días 50 °C/%	10 días 50 °C/%	d(0,5)/µm	d(0,9)/µm
Invención	70	61	25,5	45,0
Estado de la técnica	46	34	30,9	94,7

La microcápsula según la invención es claramente más estable y tiene una distribución de tamaño significativamente mejor en comparación con las microcápsulas del estado de la técnica. La estabilidad de la cápsula, de las microcápsulas según la invención, sigue siendo alta, al mismo tiempo con una buena distribución del tamaño. La distribución de tamaños de las microcápsulas según la invención y la distribución de tamaños del estado de las microcápsulas del estado de la técnica se muestran en la figura 2.

Ejemplo de aplicación N. ° 2 - Simplificación del proceso

Ejemplo N. °1:

Producción de una microcápsula según la invención utilizando una mezcla de isocianato compuesta por diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron como primer aminoácido lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como segundo aminoácido/donante de grupos guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector goma arábica de tipo Seyal e hidroxietilcelulosa cuaternizada como emulsionante. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. El catalizador se añadió por separado después de la etapa de emulsificación.

Ejemplo N. °2:

Producción de una microcápsula según la invención utilizando una mezcla de isocianato compuesta por diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 75:25. Además, se utilizaron como primer aminoácido lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como segundo aminoácido/donante de grupos guanidinio carbonato de guanidinio. Como coloide protector se utilizó goma arábica de tipo Seyal e hidroxietilcelulosa cuaternizada como emulsionante. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. El catalizador se añadió después de la etapa de emulsificación al mismo tiempo, es decir, conjuntamente, con el primer aminoácido lisina*HCl.

Las microcápsulas según la invención del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2 se compararon con microcápsulas del estado de la técnica, como se describió anteriormente.

Tabla 2:

Muestra	3 días 50 °C/%	10 días 50 °C/%	d(0,5)/µm	d(0,9)/µm
Ejemplo N°1	70	61	25,5	45,0
Ejemplo N°2	69	56	27,8	61,2
Estado de la técnica	46	34	30,9	94,7

Como muestran los valores de la Tabla 2, la adición del catalizador tiene una influencia significativa en la distribución del tamaño y la estabilidad de las microcápsulas: La estabilidad de las microcápsulas del estado de la técnica, donde se añade el catalizador a la fase acuosa antes de la etapa de emulsificación, es claramente menor. En cambio, la estabilidad de las microcápsulas según la invención, donde el catalizador se añade solo después de la etapa de emulsificación, es significativamente mayor. A este respecto, no es relevante si el catalizador se añade junto con el primer aminoácido después de la etapa de emulsificación o si el catalizador se añade separado, es decir, antes o después de la adición del primer aminoácido. A pesar de los diferentes procedimientos de adición, se obtienen

microcápsulas constantes con una calidad constante, es decir, con estabilidad.

Ejemplo de realización N.º 3 - Estabilidad de la cápsula según la composición de poliisocianato (comparación de poliisocianato individual 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' - difenilmetano 80:20	0,068	80	74
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 individuales. Debido a esto se prefiere el uso de una mezcla de dos isocianatos diferentes.

Ejemplo de realización N.º 4 - Estabilidad de la cápsula según el donante de grupos hidroxilo

Las microcápsulas según la invención se produjeron utilizando una mezcla de isocianato compuesta por diisocianato de hexametileno y diisocianato de 4,4'-metildifenileno en una proporción de 80:20. Además, se utilizaron como primer aminoácido lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina, así como 1,3,5-trihidroxibenceno, y como segundo aminoácido/donante de grupos guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector almidón octenil succinizado. Como fase a encapsular se utilizó TomCap. El catalizador se añadió a la mezcla de reacción solo después de la etapa de emulsificación.

Tabla 4:

Donante de grupos hidroxilo	Aceite libre/%	3 días 50 °C/%	10 días 50 °C/%
Glicerina	0,02	88	85
1,3,5-trihidroxibenceno	0,19	50	47

El uso de glicerina como donante de grupos hidroxilo da como resultado microcápsulas más estables que el uso de 1,3,5-trihidroxibenceno. Debido a su tamaño, la glicerina tiene una mayor reactividad en comparación con el donante de grupos hidroxilo aromático.

Ejemplo de realización N.º 5 - Prueba sensorial

Para la evaluación sensorial se compararon entre sí las microcápsulas según la invención con microcápsulas del estado de la técnica, tal como se ha descrito anteriormente, es decir, de microcápsulas basadas en estructuras de poliurea/poliuretano, donde se añade el catalizador a la fase acuosa antes de la etapa de emulsificación.

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 como primer aminoácido lisina*HCl, como donante de grupos hidroxilo glicerina y como segundo aminoácido/donante de grupos guanidinio carbonato de guanidinio. Como catalizador se utilizó DABCO y como coloide protector goma arábica de tipo Seyal e hidroxietilcelulosa cuaternizada como emulsionante. Como fase a encapsular se utilizó TomCap.

La evaluación sensorial se llevó a cabo de la siguiente manera: Las microcápsulas mencionadas anteriormente se incorporaron a un suavizante con una concentración de aceite del 0,2% en peso y luego se lavaron. Se olió en paños de fibras mixtas de algodón y poliéster.

En una escala de 1 (sin olor) a 9 (olor muy fuerte), 12 personas evaluaron la intensidad de la fragancia de los paños de fibras mixtas después del lavado. La liberación de la fragancia se llevó a cabo en tres etapas. En la primera etapa se olió un paño no tratado. En la segunda etapa se olió un paño ligeramente estrujado; para ello, el paño se sometió

a una ligera carga mecánica, moviéndolo varias veces entre las manos y, por lo tanto, rompiendo las cápsulas. En la tercera etapa se olió después de que los paños fueron frotados fuertemente y, por lo tanto, las cápsulas se hubieran roto.

- 5 Los resultados de la prueba sensorial están representados en la figura 4. Las microcápsulas según la invención tienen un rendimiento significativamente mejor (liberación de fragancia). Esto se puede atribuir a la modificación específica del sistema: mediante la adición del catalizador solo después de la etapa de emulsificación se obtienen microcápsulas significativamente más estables que huelen con mayor intensidad.

10

REIVINDICACIONES

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

(a) realización de una primera etapa de polimerización y/o reticulación a través de:

(a1) puesta a disposición de una fase interna no acuosa que comprende al menos un poliisocianato con dos o más grupos isocianato y al menos una sustancia activa a encapsular;

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

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

(a4) adición de al menos un aminoácido o 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 grupos hidroxilo;

(c) realización de una tercera etapa de polimerización y/o reticulación mediante la adición de al menos una amina básica o de un donante de grupos guanidinio con la obtención de una dispersión de microcápsula;

(d) endurecimiento de la dispersión de microcápsula a una temperatura de al menos 60 °C durante un periodo de al menos 60 minutos; y

(e) eventualmente, separación de la microcápsula de la mezcla de reacción y, eventualmente, secado de la microcápsula o ajuste de la viscosidad de la suspensión de microcápsulas mediante la adición de un agente espesante.

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

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 o 2, donde, al menos, una sustancia activa lipofílica a encapsular está seleccionada del grupo que se compone de sustancias aromáticas, sustancias aromatizantes, agentes de refrigeración, moduladores de TRPV1 y TRPV3, un pesticida, un biocida, un insecticida, una sustancia del grupo de los repelentes, un aditivo alimentario, una sustancia activa cosmética, una sustancia activa farmacéutica, un colorante, un precursor de colorante; un producto agroquímico, un colorante, un colorante luminoso, un abrillantador óptico, un disolvente, una cera, un aceite de silicona, un lubricante, un recubrimiento de impresión para papel, así como mezclas de dos o más de las sustancias activas mencionadas anteriormente.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, donde, al menos, una sustancia activa hidrófoba a encapsular está seleccionada del grupo que se compone de sustancias aromáticas o sustancias aromatizantes que presentan una funcionalidad de aldehído, ácido carboxílico o éster.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, donde, al menos, un coloide protector está seleccionado del grupo que se compone de

- 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, preferiblemente trioles, en particular glicerina, 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, en particular 1,3,5-trihidroxibenceno, polisacáridos, en particular glucosa, almidones o almidones modificados químicamente, mecánica y/o enzimáticamente, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, en particular hidroxietilcelulosa cuaternizada, y carboximetilcelulosa,

- polivinilpirrolidona, copolímeros vinílicos del ácido maleico, lignosulfonatos de sodio, anhídrido del ácido maleico/copolímeros de estireno, copolímeros de etileno/del anhídrido del ácido 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 olíbano, goma laca, lignina, quitosano, saponina, así como mezclas de los compuestos mencionados anteriormente.

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

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, donde, al menos, un aminoácido o el clorhidrato de aminoácido está seleccionado del grupo que se compone de 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 anteriores 1 a 7, donde el catalizador está seleccionado del grupo que se compone de diazobiciclo [2.2.2]octano, catalizador de bismuto, catalizador de estaño o mezclas de los mismos.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, donde el donante de grupos hidroxilo es un poliol con dos o más grupos hidroxilo funcionales, en particular glicerina, 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, al menos, una amina básica o al menos un donante de grupos guanidinio están seleccionados del grupo que se compone de arginina, clorhidrato de arginina, carbonato de guanidinio, clorhidrato de guanidinio, guanina, guanosina, creatina, creatinina, así como mezclas de los agentes de reticulación mencionados.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, donde la tercera etapa de polimerización y/o reticulación se realiza a una temperatura de 60 a 80 °C.
12. Microcápsula de poliurea/poliuretano o dispersión de microcápsula, donde la microcápsula comprende:
- un núcleo, que comprende al menos una sustancia activa hidrófoba; y
una cubierta de cápsula de una reticulación secuencial de unidades de poliisocianato con grupos amino funcionales o grupos hidroxilo, que comprende un producto de reacción de
- una primera reticulación de poliisocianato con dos o más grupos isocianato en presencia de un coloide protector con al menos un aminoácido o de un clorhidrato de aminoácido y de un catalizador,
 - otra segunda reticulación/polimerización con al menos un donante de grupos hidroxilo, y
 - otra tercera reticulación/polimerización con al menos una amina básica y/o un donante de grupos guanidinio.
13. Microcápsula de poliurea/poliuretano o dispersión de microcápsula según la reivindicación 12, donde la cubierta de cápsula comprende:
- (i) primera matriz de reticulación o unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o más grupos poliisocianato con al menos un coloide protector y al menos un primer aminoácido o un clorhidrato de aminoácido;
 - (ii) segunda matriz de reticulación o unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o más grupos poliisocianato con al menos un donante de grupos hidroxilo; y
 - (iii) tercera matriz de reticulación o unidades de reticulación de una polimerización y/o reticulación de al menos un poliisocianato con dos o varios grupos poliisocianato con al menos una amina básica y/o un donante de grupos guanidinio.
14. Uso de la microcápsula de poliurea/poliuretano o de la dispersión de microcápsula de poliuretano/poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13 para la fabricación de productos para uso doméstico, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, agentes de lavado, potenciadores de aroma y potenciadores de fragancia, cosméticos, productos para el cuidado corporal, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel.
15. Productos para uso doméstico, productos para el cuidado de textiles, detergentes, suavizantes, agentes de lavado, potenciadores de aroma y potenciadores de fragancia, cosméticos, productos para el cuidado corporal, composiciones de perfume, productos agrícolas, productos farmacéuticos o recubrimientos de impresión para papel, que comprenden microcápsulas de poliurea/poliuretano o una dispersión de microcápsula de poliurea/poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13.

Figura 1:

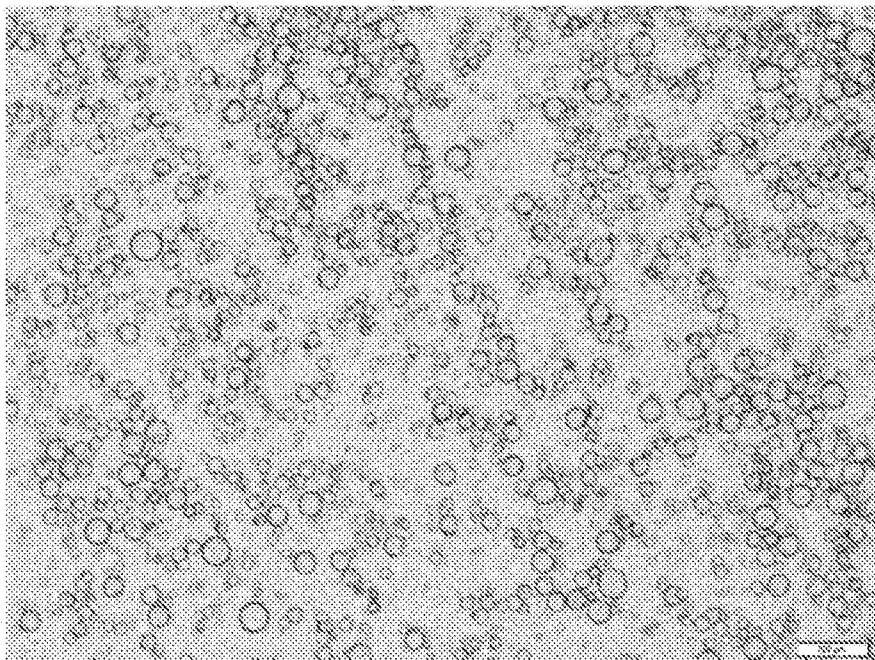


Figura 2:

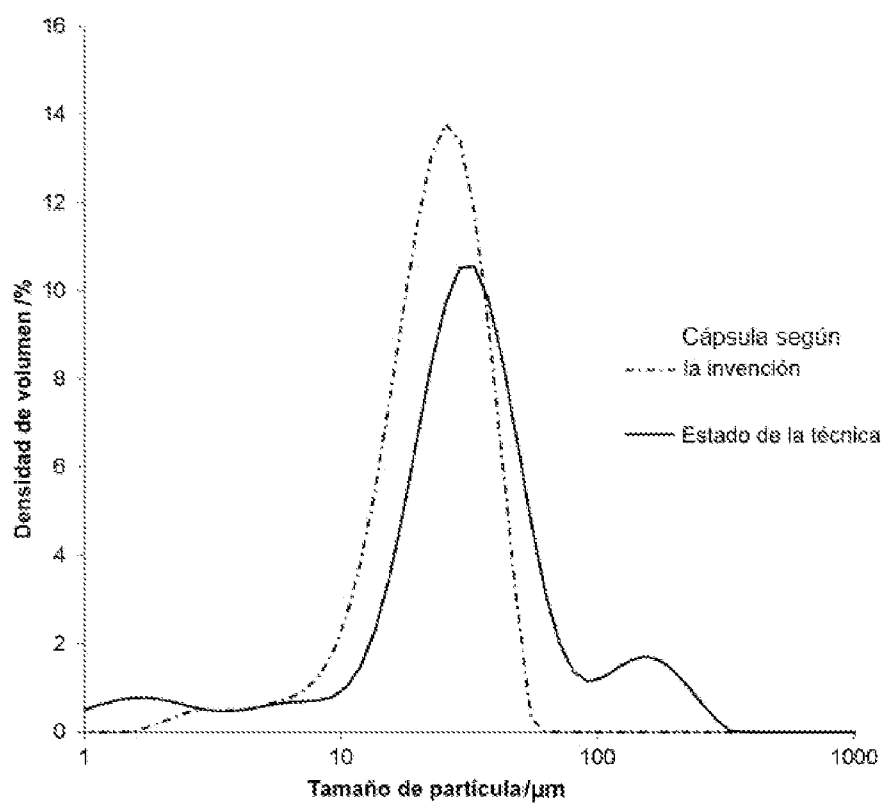


Figura 3:

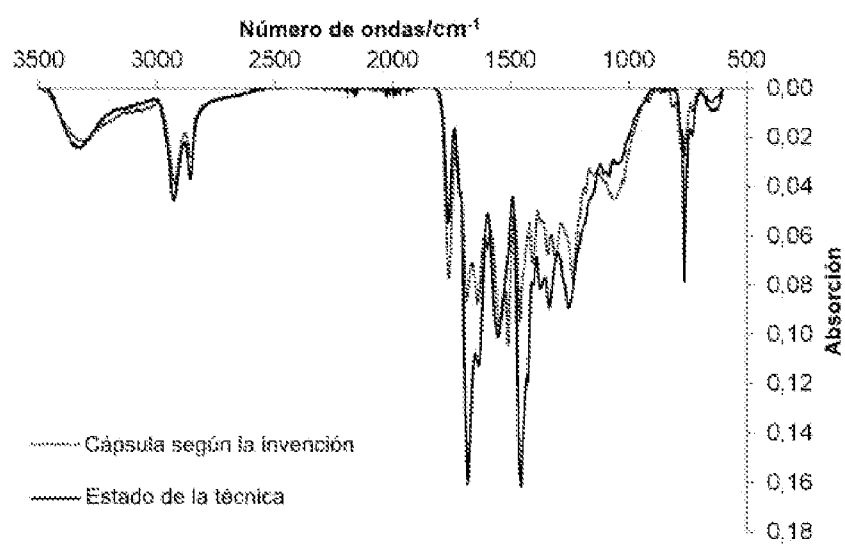


Figura 4:

