

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 087**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/16**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2010** **E 10167305 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 2399667**

54 Título: **Procedimiento para producir microcápsulas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**01.08.2017**

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**DENUELL, WOLFGANG y**  
**HOTZ, JUTTA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 628 087 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

Procedimiento para producir microcápsulas

La solicitud se refiere a un procedimiento para producir microcápsulas.

5 Las microcápsulas son polvos o partículas que consisten en un núcleo y un material de pared que rodea el núcleo, en las que el núcleo es una sustancia sólida, líquida o gaseosa que está rodeada por la pared sólida, generalmente polimérica. Pueden ser sólidas, es decir consisten en un único material. Las microcápsulas tienen en promedio un diámetro de desde 1 hasta 1000  $\mu\text{m}$ .

10 El documento WO 2007/096592 A1 da a conocer un procedimiento para producir microcápsulas, en el que una disolución acuosa de un coloide protector y una disolución orgánica de una mezcla de 1,6-diisocianato de hexametileno y Bayhydur 3100 se ponen juntas hasta que se forma una emulsión, a la que se añade entonces al menos una poliamina y que se calienta hasta una temperatura entre 20 y 100°C.

15 Se conoce una multitud de materiales de cubierta para producir microcápsulas. La cubierta puede consistir en materiales o bien naturales, semisintéticos o bien sintéticos. Los materiales de cubierta naturales son, por ejemplo, goma arábica, agar agar, agarosa, maltodextrinas, ácido alginico o sus sales, por ejemplo alginato de sodio o alginato de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, colágeno, quitosano, lecitinas, gelatina, albúmina, goma laca, polisacárido, tales como almidón o dextrano, polipéptidos, hidrolizados de proteínas, sacarosa y ceras. Los materiales de cubierta semisintéticos son, entre otros, celulosas modificadas químicamente, en particular ésteres de celulosa y éteres de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa, y también derivados de almidón, en particular éteres de almidón y  
20 ésteres de almidón. Los materiales de cubierta sintéticos son, por ejemplo, polímeros tales como poliacrilatos, poliamidas, poli(alcohol vinílico) o polivinilpirrolidona.

Dependiendo del tipo de material de cubierta y el procedimiento de producción, se forman microcápsulas en cada caso con diferentes propiedades en lo que se refiere al diámetro, la distribución de tamaño y las propiedades físicas y/o químicas.

25 Por tanto, existe la necesidad continua de desarrollar procedimientos de producción novedosos para poder proporcionar microcápsulas con propiedades personalizadas.

30 Por tanto, un primer contenido de la presente solicitud se refiere a un procedimiento para producir microcápsulas que contienen una cubierta y un núcleo compuesto por un material líquido insoluble en agua, en el que una disolución acuosa de un coloide protector y una disolución de una mezcla de al menos dos isocianatos al menos difuncionales estructuralmente diferentes (A) y (B) en un líquido insoluble en agua se ponen juntas hasta que se forma una emulsión, a la que se añade entonces una amina al menos difuncional, y que se calienta entonces hasta temperaturas de al menos 60°C hasta que se forman las microcápsulas, en el que el isocianato (B) se selecciona de los isocianatos modificados aniómicamente y el isocianato (A) no tiene carga, pero no es un isocianato que contiene polietileno.

35 El procedimiento tiene las ventajas de que pueden producirse de manera dirigida microcápsulas de un tamaño o una distribución de tamaño dados previamente, siendo posible en este caso producir en particular microcápsulas relativamente pequeñas con diámetros desde 10 hasta 60  $\mu\text{m}$ . Además, se obtienen cápsulas con mayor estabilidad mecánica. En este caso, en particular se obtienen aquellas cápsulas cuyas cubiertas solo tienen una baja permeabilidad a los componentes líquidos.

40 En principio, se produce siempre una disolución acuosa del coloide protector, y para esto se disuelven los isocianatos (A) y (B) en el líquido insoluble en agua que forma después el núcleo de las microcápsulas; entonces se añaden los componentes de amina y se calienta la mezcla hasta que se forma una emulsión. La temperatura para la reacción de los isocianatos con los componentes de amina debe ser de al menos 60°C, pero mejor de 70°C, pero preferiblemente de 75 a 90°C y en particular de 85 a 90°C, para garantizar un avance de la reacción suficientemente  
45 rápido. En este caso, puede preferirse aumentar la temperatura en fases (por ejemplo, en cada caso en 10°C) hasta que luego, tras completarse la reacción, se enfría la dispersión hasta temperatura ambiente (21°C). El tiempo de reacción depende normalmente de las cantidades y temperaturas usadas. Habitualmente, sin embargo, la temperatura elevada para formar las microcápsulas se establece entre aproximadamente 60 minutos y 6 h o hasta 8 h.

50 Según las presentes enseñanzas, la adición de la amina también tiene lugar preferiblemente con el aporte de energía, por ejemplo usando un aparato de agitación.

Para formar una emulsión en el presente procedimiento, se emulsionan las mezclas respectivas mediante

procedimientos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo introduciendo energía en la mezcla a través de agitación usando un agitador adecuado hasta que la mezcla emulsiona. El pH se ajusta preferiblemente usando bases acuosas, dando preferencia a usar disolución de hidróxido de sodio (por ejemplo al 5% de concentración en peso).

- 5 Es esencial para el procedimiento que se usen al menos dos isocianatos estructuralmente diferentes (A) y (B). Estos pueden añadirse en forma de una mezcla o por separado entre sí en el procedimiento a la premezcla acuosa (1) que contiene el coloide protector y se emulsionan entonces y se hacen reaccionar con la amina. También puede concebirse dosificar ambas mezclas de (A) y (B), y también los isocianatos (A) y (B) individuales por separado en momentos diferentes.
- 10 En una realización preferida, el procedimiento se lleva a cabo de la siguiente manera:
- (a) se prepara una premezcla (I) a partir de agua y un coloide protector;
  - (b) se ajusta esta premezcla a un pH en el intervalo de desde 5 hasta 12;
  - (c) se prepara una premezcla (II) adicional a partir de un material líquido insoluble en agua junto con los isocianatos (A) y (B);
  - 15 (d) se ponen juntas las dos premezclas (I) y (II) hasta que se forma una emulsión y
  - (e) se dosifica entonces la amina al menos difuncional a la emulsión de la etapa (d) y
  - (f) se calienta entonces la emulsión hasta temperaturas de al menos 60°C hasta que se forman las microcápsulas.

Resulta ventajoso ajustar el pH en la etapa (b) a valores de desde 8 hasta 12. Son idóneas en este caso bases acuosas, preferiblemente disolución acuosa de hidróxido de sodio. La formación de la emulsión en la etapa (d), pero también la etapa (e), se garantiza preferiblemente usando un agitador adecuado.

- 20 Asimismo, otra realización preferida prevé que
- (a) se prepara una premezcla (I) a partir de agua y un coloide protector;
  - (b) se ajusta esta premezcla a un pH en el intervalo de desde 5 hasta 12;
  - (c) se prepara una premezcla (II) adicional a partir de un material insoluble en agua que es líquido a 21°C junto con el isocianato (A);
  - 25 (d) se forma una emulsión a partir de las premezclas (I) y (II) agitando y a esto
  - (e) se le añade el segundo isocianato (B), y entonces se ajusta el pH de la emulsión a un valor desde 5 hasta 10;
  - (f) y entonces se dosifica la amina al menos difuncional a la emulsión de la etapa (e) y
  - (g) entonces se calienta hasta temperaturas de al menos 60°C hasta que se forman las microcápsulas.

- 30 En este procedimiento, los isocianatos (A) y (B) se añaden por separado al coloide protector antes de la adición de la amina y tiene lugar la reacción para dar las microcápsulas. La formación de la emulsión, como el mezclado en la etapa (e) también tiene lugar en este caso preferiblemente usando un aparato de agitación.

- El pH en la etapa (e) se ajusta preferiblemente a valores de desde 7,5 hasta 9,0. Para la etapa (b), el valor puede ajustarse asimismo entre 8 y 12. Son idóneas para este fin en particular las bases acuosas, preferiblemente disolución acuosa de hidróxido de sodio.

#### Microcápsulas

Dentro del contexto de las presentes enseñanzas, las microcápsulas tienen una cubierta compuesta por un producto de reacción de al menos dos isocianatos al menos difuncionales diferentes con aminas, preferiblemente con poliaminas. La reacción es una policondensación entre los isocianatos y las aminas, que conduce a un derivado de poliurea.

40

Las microcápsulas están presentes en forma de dispersiones acuosas, estando la fracción en peso de estas dispersiones en las cápsulas preferiblemente entre el 15 y el 45% en peso y preferiblemente del 20 al 40% en peso. Las microcápsulas tienen un diámetro promedio en el intervalo de desde 1 hasta 500  $\mu\text{m}$  y preferiblemente desde 1 hasta 50  $\mu\text{m}$  o desde 5 hasta 25  $\mu\text{m}$ .

- 5 Las microcápsulas contienen contenido sólido o líquido insoluble en agua, por ejemplo un aceite. La fracción de este aceite puede variar en el intervalo de desde el 10 hasta el 95% en peso, basado en el peso de las cápsulas, en las que pueden ser ventajosas fracciones de desde el 70 hasta el 90% en peso. Como resultado del procedimiento, se obtienen cápsulas que tienen normalmente razones núcleo/cubierta (p/p) de desde 20:1 hasta 1:10, preferiblemente desde 5:1 hasta 2:1 y en particular desde 4:1 hasta 3:1.
- 10 Las microcápsulas que se producen mediante el presente procedimiento están preferiblemente libres de formaldehído.

#### Coloide protector

- 15 Durante la reacción entre los isocianatos y las aminas, debe estar presente un coloide protector. Este es preferiblemente una polivinilpirrolidona (PVP). Los coloides protectores son sistemas poliméricos que, en suspensiones o dispersiones, impiden una aglutinación conjunta (aglomeración, coagulación, floculación) de las sustancias emulsionadas, en suspensión o dispersas. Durante la solvatación, los coloides protectores se unen a grandes cantidades de agua y en disoluciones acuosas producen altas viscosidades dependiendo de la concentración. Dentro del contexto del procedimiento descrito en el presente documento, el coloide protector también puede tener propiedades emulsionantes. La disolución acuosa de coloide protector se prepara asimismo
- 20 preferiblemente con agitación. El coloide protector puede ser, pero no tiene que serlo, un constituyente de la cubierta de cápsula, con cantidades desde el 0,1 hasta como máximo el 15% en peso, pero preferiblemente en el intervalo de desde el 1 hasta el 5% en peso y en particular desde el 1,5 hasta el 3% en peso, basado en el peso de las cápsulas, que es posible en este caso.

#### Isocianatos

- 25 Los isocianatos son derivados orgánicos N-sustituídos ( $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) del ácido isocianico ( $\text{HNCO}$ ) tautomérico en estado libre con el ácido cianico. Los isocianatos orgánicos son compuestos en los que el isocianato grupo ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) se une a un radical orgánico. Los isocianatos polifuncionales son aquellos compuestos con dos o más grupos de isocianato en la molécula.

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

- Los isocianatos polifuncionales adecuados contienen preferiblemente en promedio de 2 a como máximo 4 grupos NCO. Se da preferencia a usar diisocianatos, es decir ésteres del ácido isocianico con la estructura general  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ , en la que  $\text{R}'$  en este caso son radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Isocianatos adecuados son, por
- 35 ejemplo, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MOI), MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilol (TMXDI), 4,4'-diisocianato de difenil-dimetilmetano, diisocianato de di- y tetraalquil-difenilmetano, 4,4'-diisocianato de dibencilo, 1,3-diisocianato de fenileno, 1,4-diisocianato de fenileno, los isómeros de diisocianato de tolileno (TDI), opcionalmente en una mezcla, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetil-hexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-iso-
- 40 cianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano, diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4'-diisocianatofenil-perfluoroetano, tetrametoxibutano 1,4-diisocianato, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, éster bisisocianatoetílico del ácido ftálico, también poliisocianatos con átomos de halógeno reactivos, tales como 2,4-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, 3,3-bisclorometil éter-4,4'-
- 45 diisocianato de difenilo. Se obtienen poliisocianatos que contienen azufre, por ejemplo, haciendo reaccionar 2 moles de diisocianato de hexametileno con 1 mol de tioglicol o sulfuro de dihidroxi-dihexilo. Diisocianatos adicionales adecuados son diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianato-butano, 1,2-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dimérico.

- 50 Una característica esencial del presente procedimiento es el uso obligatorio de dos isocianatos estructuralmente diferentes (A) y (B).

Isocianatos de tipo (A) adecuados son compuestos al menos difuncionales (es decir, compuestos que contienen al menos dos grupos isocianato  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). Representantes típicos pueden ser diisocianato de hexametileno (HDI), o derivados del mismo, por ejemplo biuret de HDI (disponible comercialmente, por ejemplo, como Desmodur N3200), trímeros de HDI (disponibles comercialmente como Desmodur N3300) o si no, diisocianatos de dicitlohexilmetano

(disponibles comercialmente como Desmodur W). Asimismo es adecuado el 2,4-diisocianato de tolueno o diisocianato de difenilmetano.

El segundo isocianato de tipo (B) es estructuralmente diferente del isocianato de tipo (A) y específicamente el isocianato de tipo (B) debe ser un isocianato modificado aniónicamente.

5 Los isocianatos modificados aniónicamente se conocen *per se*. Preferiblemente, estos isocianatos de tipo (B) contienen al menos dos grupos isocianato en la molécula. Están presentes preferiblemente uno o más radicales de ácido sulfónico como grupos aniónicos. Preferiblemente, se seleccionan isocianatos de tipo (B) que son oligómeros, en particular trímeros, de 1,6-diisocianato de hexano (HDI). Se conocen productos comerciales de estos isocianatos modificados aniónicamente, por ejemplo, con la marca Bayhydur (Bayer), por ejemplo Bayhydur XP.

10 La razón en peso de los dos isocianatos (A) y (B) se ajusta preferiblemente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10, pero en particular en el intervalo de desde 5:1 a 1:5 y en particular en el intervalo de desde 3:1 hasta 1:1.

También es posible usar mezclas de diferentes isocianatos de los tipos (A) y (B). Además de los isocianatos (A) y (B), también pueden usarse adicionalmente isocianatos adicionales en el procedimiento según la invención.

15 Preferiblemente, sin embargo, solo se usan isocianatos modificados aniónicamente como componente (B) en el presente procedimiento.

#### Aminas

Se usan aminas al menos difuncionales, pero preferiblemente polietileniminas (PEI), como componente adicional en el procedimiento según la invención. Las polietileniminas son generalmente polímeros en cuyas cadenas principales hay grupos NH que están separados entre sí en cada caso por dos grupos metileno:

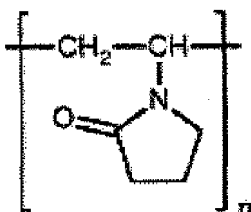


Las polietileniminas pertenecen a los polielectrolitos y los polímeros de complejación. Las polietileniminas lineales, de cadena corta con una fracción correspondientemente alta de grupos amino primarios, es decir productos de la fórmula general  $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}]_n\text{H}$  ( $n = 2$ : dietilentriamina;  $n = 3$ : trietilentetramina;  $n = 4$ : tetraetilenpentamina) se denominan algunas veces polietilenaminas o polialquilenpoliaminas.

25 En los procedimientos según la invención, se usan preferiblemente polietileniminas con un peso molecular de al menos 500 g/mol, preferiblemente desde 600 hasta 30.000 o de 650 a 25.000 g/mol y en particular desde 700 hasta 5000 g/mol o de 850 a 2500 g/mol.

#### Coloides protectores

30 En el procedimiento según la invención, se usa PVP como coloide protector. PVP es la abreviatura para polivinilpirrolidonas (también conocidas como polividona). Según Römpp Chemie Lexikon, edición en línea 3.6, 2010, son [poli(1-vinilpirrolidin-2-onas)], es decir polímeros (polímeros vinílicos) que se ajustan a la fórmula general:



35 Las polivinilpirrolidonas comerciales habituales tienen masas molares en el intervalo de desde aproximadamente 2500-750.000 g/mol que se caracterizan por establecer los valores de K y tener, dependiendo del valor de K, temperaturas de transición vítrea de desde 130 hasta 175°C. Se suministran como polvos higroscópicos, blancos o como disolución acuosa. En los procedimientos según la invención, se da preferencia a usar PVP con un alto peso molecular, es decir más de 400.000 g/mol y preferiblemente desde 500.000 g/mol hasta 2.000.000 g/mol. Se prefiere además que las polivinilpirrolidonas tengan un valor de K de más de 60, preferiblemente más de 75 y en particular más de 80. Un intervalo preferido es entre 65 y 90 para el valor de K.

40 Material líquido insoluble en agua

Las microcápsulas producidas usando el procedimiento descrito anteriormente contienen en el interior un material que es preferiblemente insoluble en agua y líquido a 21°C (es decir a 21°C, puede disolverse un máximo de 10 g del material en 1 l de agua). Esto incluye todos los tipos de líquidos hidrófobos insolubles en agua, y cualquier combinación de los mismos. Se excluye cualquier fragancia o perfume como tales materiales. Este material también se denomina a continuación en el presente documento "aceite". Estos aceites deben poder disolver, preferiblemente sin agentes auxiliares, los isocianatos para poder usarlos en el presente procedimiento. Si un aceite no garantiza una solubilidad adecuada de los isocianatos, existe la opción de superar esta desventaja usando promotores de la solubilidad adecuados. Además de los aceites mencionados anteriormente, las microcápsulas también pueden tener componentes adicionales, opcionalmente líquidos o sólidos, que se disuelven, dispersan o emulsionan en el aceite en las microcápsulas.

El término "aceite" en el contexto de la presente invención engloba todas las clases de masas de aceite o componentes de aceite, en particular aceites vegetales como por ejemplo aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva y similares, aceites vegetales modificados, por ejemplo aceite de soja o girasol alcoxilado, sintéticos (tri)glicéridos como por ejemplo mezclas técnicas de mono, di y triglicéridos de ácidos grasos C6-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, todos los productos de Cognis GmbH, Alemania) ésteres alquílicos de ácidos grasos basados en dichos ácidos grasos C6-C22, aceites minerales y sus mezclas. Ejemplos que ilustran la naturaleza de portadores hidrófobos adecuados sin limitar la invención a estos ejemplos son: alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 10, ésteres de ácidos grasos C6-C22 lineales con alcoholes grasos C6-C22 lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C6-C13 ramificados con alcoholes grasos C6-C22 lineales o ramificados, tales 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, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleílo, palmitato de oleílo, estearato de oleílo, isoestearato de oleílo, oleato de oleílo, behenato de oleílo, erucato de oleílo, 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 ésteres de ácidos grasos C6-C22 lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C18-C38 con alcoholes grasos C6-C22 lineales o ramificados, en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihidroxilados (tal como, por ejemplo, propilenglicol, dímero-di-ol o trímero-triol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C6-C10, mezclas líquidas de líquido mono-/di-/triglicéridos basados en ácidos grasos C6-C18, ésteres de alcoholes grasos C6-C22 y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C2-C12 con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C6-C22 lineales y ramificados, tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprililo (Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 10, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C6-C22 lineales y/o ramificados, dialquil éteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, dicaprilil éter, productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, calidades de la silicona meticonas, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos, y/o aceites minerales.

Dentro del contexto de la presente invención, son aceites preferidos, alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 10, ésteres de ácidos grasos C6-C22 lineales con alcoholes grasos C6-C22 lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C6-C13 ramificados con alcoholes grasos C6-C22 lineales o ramificados, tales 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, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleílo, palmitato de oleílo, estearato de oleílo, isoestearato de oleílo, oleato de oleílo, behenato de oleílo, erucato de oleílo, 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 aceites preferidos ésteres de ácidos grasos C6-C22 lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-

etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C18-C38 con alcoholes grasos C6-C22 lineales o ramificados, alcoholes grasos C6-C22 lineales o ramificados, en particular malatos de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihidroxilados (tales como por ejemplo propilenglicol, dímero-diol o trímero-triol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C6-C10, mezclas líquidas de líquido mono-/di-/triglicéridos basados en ácidos grasos C6-C18, ésteres de alcoholes grasos C6-C22 y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C2-C12 con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C6-C22 lineales y ramificados, tales como por ejemplo carbonato de dicaprililo (Cetiol TM CC), carbonatos de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 10, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C6-C22 lineales y/o ramificados (por ejemplo Finsolv TM TN), dialquil éteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tal como por ejemplo dicaprilil éter (Cetiol TM OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, tipos de silicona meticona etc.) y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como por ejemplo escualano, escualeno o dialquilociclohexanos.

Aceites o constituyentes de aceite adecuados adicionales pueden ser sustancias de filtro UV. Filtros UV-B liposolubles o filtros UV A/B de amplio espectro típicos son, por ejemplo, 3-bencilidenalcanfor o 3-benciliden-norcanfor y derivados de los mismos, por ejemplo 3-(4-metilbenciliden)-alcanfor, metilsulfato de 3-(4'-trimetilamonio)bencilidenbornan-2-ona (Mexoryl SO), 3,3'-(1,4-fenilendimetin)-bis(ácido 7,7-dimetil-2-oxobiciclo-[2.2.1]heptano-1-metanosulfónico) y sales (Mexoryl SX), 3-(4'-sulfo)-bencilidenbornan-2-ona y sales (Mexoryl SL), polímero de N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-iliden]metil)bencil]acrilamida (Mexoryl SW), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-(1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsililoxi)disiloxanil)propil)-fenol (Mexoryl SL), derivados del ácido 4-aminobenzoico, preferiblemente 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo, 4-(dimetilamino)benzoato de 2-octilo y 4-(dimetilamino)benzoato de amilo; ésteres del ácido cinámico, preferiblemente 4-metoxycinamato de 2-etilhexilo, 4-metoxycinamato de propilo, 4-metoxycinamato de isoamilo, 2-ciano-3,3-fenilcinamato de 2-etilhexilo (octocrileno); ésteres del ácido salicílico, preferiblemente salicilato de 2-etilhexilo, salicilato de 4-isopropilbencilo, salicilato de homomentilo; derivados de benzofenona, preferiblemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona; ésteres del ácido benzalmalónico, preferiblemente 4-metoxibenzomalonato de di-2-etilhexilo; derivados de triazina, tales como por ejemplo 2,4,6-trianilino(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y 2,4,6-tris[p-(2-etilhexiloxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina (Uvinul T 150) o 4,4'-[(6-[4-((1,1-dimetiletil)aminocarbonil)fenilamino]-1,3,5-triazina-2,4-diil)diimino]bisbenzoato de bis(2-etilhexilo) (Uvasorb® HEB); 2,2-(metilenbis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (Tinosorb M); 2,4-bis[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxifenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina (Tinosorb S); propano-1,3-dionas, tales como por ejemplo 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)-propano-1,3-diona; derivados de cetotriciclo(5.2.1.0)decano, benzalmalonato de dimeticodietilo (Parsol SLX).

Además, pueden usarse hidrocarburos líquidos lineales y/o ramificados y/o saturados o insaturados o cualquier mezcla deseada de los mismos como aceites dentro del contexto de la presente invención. Estos pueden ser, por ejemplo, alcanos que tienen de 4 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 18, o cualquier mezcla deseada de los mismos. También son idóneos los hidrocarburos insaturados que tienen de 4 a 22 átomos de carbono, o hidrocarburos insaturados de idéntico número de carbonos, y cualquier mezcla deseada de estos hidrocarburos. Los hidrocarburos cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno y mezclas del mismo también pueden ser aceites dentro del contexto de la presente invención. También son adecuados los aceites de silicona. También es adecuada cualquier mezcla deseada de todos los materiales de núcleo especificados.

También es posible que se usen y estén presentes en las microcápsulas otros materiales líquidos, preferiblemente insolubles en agua, tales como espesantes, desespumantes de silicona, inhibidores de la corrosión liposolubles y aditivos similares, como aditivos de extrema presión, desactivadores de metales amarillos y similares, colorantes o medicamentos liposolubles, emolientes, compuestos de absorción de olores, fases oleosas para cosmética, aditivo de formación de película, agente perlescente, vitaminas, colorantes, biocidas. Cualquier mezcla deseada de estos materiales adicionales también puede estar presente en las microcápsulas. En casos en los que tal material no es liposoluble, pueden usarse aditivos para dispersarlo o emulsionarlo. Si no, muchos agentes activos como por ejemplo biocidas o colorantes a menudo solo están disponibles como combinaciones con un disolvente oleoso. Esas composiciones también son útiles en el contexto de la presente invención. Lo más preferido es el uso de biocidas, emolientes, colorantes y filtros UV en las microcápsulas de la presente invención.

#### Biocidas

Un biocida es una sustancia química que puede destruir diferentes formas de organismos vivos usados en campos tales como la medicina, agricultura, silvicultura y el control de mosquitos. Habitualmente, los biocidas se dividen en dos subgrupos:

- pesticidas, que incluye fungicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, molusquicidas, acaricidas y rodenticidas, y

- antimicrobianos, que incluye germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotazoarios y antiparasitarios.

También pueden añadirse biocidas a otros materiales (normalmente líquidos) para proteger el material frente a infestación y crecimiento biológicos. Por ejemplo, pueden añadirse determinados tipos de compuestos de amonio cuaternario (quats) a sistemas de agua industrial o aguas de piscinas para actuar como alguicida, protegiendo el agua frente a la infestación y el crecimiento de algas.

**Pesticidas:** La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los EE.UU. define un pesticida como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada para prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga". Un pesticida puede ser una sustancia química o un agente biológico (tal como un virus o bacterias) usados contra plagas incluyendo insectos, patógenos de plantas, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (ascárides) y microbios que compiten con los seres humanos por los alimentos, destruyen propiedades, propagan la enfermedad o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se facilitan pesticidas adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención:

**Fungicidas:** Un fungicida es uno de tres métodos principales para el control de plagas, el control químico de hongos en este caso. Los fungicidas son compuestos químicos usados para prevenir la propagación de hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas también se usan para luchar contra las infecciones fúngicas. Los fungicidas pueden ser o bien de contacto o bien sistémicos. Un fungicida de contacto destruye hongos cuando se pulveriza sobre su superficie. Un fungicida sistémico ha de absorberse por el hongo antes de que muera el hongo. Los ejemplos de fungicidas adecuados, según la presente invención, engloban las siguientes especies: bromuro de (3-etoxipropil)mercurio, cloruro de 2-metoxietil-mercurio, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 8-fenilmercurioxi-quinolina, acibenzolar, fungicidas de acilaminoácido, acipetacos, aldimorf, fungicidas de nitrógeno alifático, alcohol alílico, fungicidas de amida, ampropilfos, anilazina, fungicidas de anilida, fungicidas antibióticos, fungicidas aromáticos, aureofungina, azaconazol, azitiram, azoxistrobina, polisulfuro de bario, benalaxilo, benalaxil-M, benodanil, benomil, benquinox, bentalluron, bentiavalicarb, cloruro de benzalconio, benzamacril, fungicidas de benzamida, benzamorf, fungicidas de benzanilida, fungicidas de bencimidazol, fungicidas de precursor de bencimidazol, fungicidas de carbamato de bencimidazolilo, ácido benzohidroxámico, fungicidas de benzotiazol, betoxazina, binapacril, bifenilo, bitertanol, bitionol, blastidina-S, caldo bordelés, boscalida, fungicidas de difenilo con puente, bromuconazol, bupirinato, caldo borgoñés, butiobato, butilamina, polisulfuro de calcio, captafol, captan, fungicidas de carbamato, carbamorf, fungicidas de carbanilato, carbendazim, carboxina, carpropamida, carvona, mezcla de Cheshunt, quinometionato, clobentiazona, cloraniformetano, cloranil, clorfenazol, clorodinitronaftaleno, cloroneb, cloropirina, clorotalonil, clorquinox, clozolinato, ciclopirox, climbazol, clotrimazol, fungicidas de conazol, fungicidas de conazol (imidazoles), fungicidas de conazol (triazoles), acetato de cobre (II), carbonato de cobre (II), fungicidas de cobre básicos, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre (II), sulfato de cobre, básico, cromato de cobre y zinc, cresol, cufraneb, cuprobam, óxido cuproso, ciazofamida, ciclafuramida, fungicidas de ditiocarbamato cíclico, cicloheximida, ciflufenamida, cimoxanil, cipendazol, ciproconazol, ciprodinil, dazomet, DBCP, debacarb, decafentina, ácido deshidroacético, fungicidas de dicarboximida, diclofluanida, diclona, diclorofen, diclorofenilo, fungicidas de dicarboximida, diclozolina, diclobutrazol, diclocimet, diclorazina, dicloran, dietofencarb, pirocarbonato de dietilo, difenoconazol, diflumentorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, fungicidas de dinitrofenol, dinobuton, dinocap, dinoceton, dinopenton, dinosulfon, dinoterbon, difenilamina, dipiritiona, disulfiram, ditalimfos, ditanon, fungicidas de ditiocarbamato, DNOC, dodemorf, dodicina, dodina, DONATODINE, drazoxolon, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etem, etaboxam, etirimol, etoxiquina, 2,3-dihidroxipropil-mercaptopuro de etilmercurio, acetato de etilmercurio, bromuro de etilmercurio, cloruro de etilmercurio, fosfato de etilmercurio, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanil, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenitropan, fenoxanil, fencipclonil, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, ferbam, ferimazona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluopicolida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetilo, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, fungicidas de furamida, fungicidas de furanilida, furcarbanil, furconazol, furconazol-cis, furfural, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, guazatina, halacrinato, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorofeno, hexaconazol, hexiltiofos, hidrargafen, himexazol, imazalil, imibenconazol, fungicidas de imidazol, iminocadina, fungicidas de inorganico, fungicidas de mercurio inorgánico, yodometano, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolano, isovalediona, kasugamicina, kresoxim-metilo, polisulfuro de calcio, mancobre, mancozeb, maneb, mebenil, mecarbinzida, mepanipirima, mepronil, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercurioso, fungicidas de mercurio, metalaxilo, metalaxilo-M, metam, metazoxolona, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, benzoato de metilmercurio, diciandiamida de metilmercurio, pentaclorofenóxido de metilmercurio, metiram, metominostrobina, metrafenona, metsulfovax, milneb, fungicidas de morfolina, miclobutanil, miclozolina, N-(etilmercurio)-p-toluenosulfonanilida, nabam, natamicina, nitroestireno, nitrotal-isopropilo, nuarimol, OCH, octilinona, ofurace, fungicidas de organomercurio, fungicidas de organofósforo, fungicidas de organoestaño, orisastrobina, oxadixilo, fungicidas de oxatiina, fungicidas de oxazol, oxina-cobre, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicuron, pentaclorofenol, pentiopirad, fenilmercuriurea, acetato de fenilmercurio, cloruro de fenilmercurio, derivado de fenilmercurio de pirocatecol, nitrato de fenilmercurio, salicilato de fenilmercurio, fungicidas de fenilsulfamida, fosdifen, ftalida, fungicidas de ftalimida, picoxistrobina, piperalina, policarbamato, fungicidas de ditiocarbamato poliméricos, polioxinas, polioxorim, fungicidas de polisulfuro, azida de potasio,

- polisulfuro de potasio, tiocianato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazida, protiocarb, protioconazol, piracarbolid, piraclostrobina, fungicidas de pirazol, pirazofos, fungicidas de piridina, piridinitrilo, pirifenox, pirimetanil, fungicidas de pirimidina, piroquilon, piroxiclor, piroxifur, fungicidas de pirrol, quinacetol, quinazamida, quinconazol, fungicidas de quinolina, fungicidas de quinona, fungicidas de quinoxalina, quinoxifen, quintozeno, rabenzazol, salicilanilida, siltiofam, simeconazol, azida de sodio, ortofenilfenóxido de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, polisulfuro de sodio, espiroxamina, estreptomicina, fungicidas de estrobilurina, fungicidas de sulfonanilida, azufre, sultropeno, TCMTB, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tecoram, tetraconazol, tiabendazol, tiadifluor, fungicidas de tiazol, ticiofen, tifulzamida, fungicidas de tiocarbamato, tioclorfenfim, tiomersal, tiofanato, tiofanato de metilo, fungicidas de tiofeno, tioquinox, tiram, tiadinil, tioximida, tivedo, tolclofos-metilo, tolnaftato, tolilfluánida, acetato de tolilmercurio, triadimefon, triadimenol, triamifos, triarimol, triazbutilo, fungicidas de triazina, fungicidas de triazol, triazóxido, óxido de tributilestaño, triclámida, tricloclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, fungicidas sin clasificar, ácido undecilénico, uniconazol, fungicidas de urea, validamicina, fungicidas de valinamida, vinclozolina, zarilamida, naftenato de zinc, zineb, ziram, zoxamida y sus mezclas.
- 15 **Herbicidas:** Un herbicida es un pesticida usado para destruir plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos destruyen objetivos específicos mientras que dejan el cultivo deseado relativamente sin daño. Algunos de estos actúan interfiriendo en el crecimiento de la mala hierba y a menudo se basan en hormonas vegetales. Los herbicidas usados para limpiar el terreno baldío no son selectivos y destruyen todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas se usan ampliamente en la agricultura y en la gestión de césped del paisaje. Se aplican en programas de control de vegetación total (TVC) para el mantenimiento de carreteras y vías férreas. Se usan cantidades más pequeñas en silvicultura, sistemas de pastoreo y gestión de zonas reservadas como hábitat silvestre. A continuación, se recopilan varios herbicidas adecuados:
- 25      o 2,4-D, un herbicida para plantas de hoja ancha del grupo de fenoxilo usado en césped y en producción de cultivos en campo sin labranza. Ahora se usa principalmente en una combinación con otros herbicidas que actúan como sinergistas, es el herbicida más ampliamente usado en el mundo, el tercero más comúnmente usado en los Estados Unidos. Es un ejemplo de auxina sintética (hormona vegetal).
- 30      o Atrazina, un herbicida de triazina usado en maíz y sorgo para el control de hierbas y malas hierbas de plantas de hoja ancha. Todavía se usa debido a su bajo coste y debido a que funciona como sinergista cuando se usa con otros herbicidas, es un inhibidor del fotosistema II.
- 35      o Clopiralida, un herbicida para plantas de hoja ancha del grupo de piridina, usado principalmente en césped, pastizales y para el exterminio de cardos nocivos. Notorio por su capacidad de persistir en el abono. Es otro ejemplo de auxina sintética.
- 40      o Dicamba, un herbicida para plantas de hoja ancha persistente activo en el suelo, usado en césped y maíz de campo. Es otro ejemplo de auxina sintética.
- 45      o Glifosato, un herbicida no selectivo sistémico (destruye cualquier tipo de planta) usado en el quemado sin labranza y para el control de malas hierbas en cultivos que se modifican genéticamente para resistir sus efectos. Es un ejemplo de un inhibidor de EPSP.
- 50      o Imazapir, un herbicida no selectivo usado para el control de una amplia gama de malas hierbas incluyendo hierbas anuales terrestres y perennes y hierbas de hoja ancha, especies leñosas, y especies riparias y acuáticas emergentes.
- 50      o Imazapic, un herbicida selectivo para tanto el control preemergente como postemergente de algunas hierbas anuales y perennes y algunas malas hierbas de hoja ancha. Imazapic destruye las plantas inhibiendo la producción de aminoácidos de cadena ramificada (valina, leucina e isoleucina), que son necesarios para la síntesis de proteínas y el crecimiento celular.
- 50      o Metoalaclor, un herbicida preemergente usado ampliamente para el exterminio de hierbas anuales en maíz y sorgo; ha reemplazado en gran medida a la atrazina para estos usos.
- 50      o Paraquat, un herbicida de contacto no selectivo usado para el quemado sin labranza y en la destrucción aérea de plantaciones de marihuana y coca. Más agudamente tóxico para las personas que cualquier otro herbicida en uso comercial extendido.
- 50      o Picloram, un herbicida de piridina usado principalmente para el control de árboles no deseados en los pastos y orillas de los campos. Es otra auxina sintética.
- 50      o Triclopir.

Insecticidas: Un insecticida es un pesticida usado contra los insectos en todas sus formas de desarrollo. Incluyen ovicidas y larvicidas usados contra los huevos y larvas de insectos. Los insecticidas se usan en agricultura, medicina, industria y los hogares. A continuación, se mencionan insecticidas adecuados:

- 5 o Insecticidas clorados tales como, por ejemplo, camfleclor, DDT, hexaclorociclohexano, gamma-hexaclorociclohexano, metoxiclor, pentaclorofenol, TDE, aldrín, clordano, clordecona, dieldrina, endosulfan, endrina, heptaclor, mirex y sus mezclas;
- 10 o compuestos de organofósforo tales como, por ejemplo, acefato, azinfos-metilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinon, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etoprop, fenamifos, fenitrothion, fention, fostiazato, malatión, metamidofos, metidatión, metil-paratión, mevinfos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paratión, forato, fosadona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfon y su mezcla;
- 15 o carbamatos tales como, por ejemplo, aldicarb, carbofurano, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo y sus mezclas;
- o piretroides tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina y sus mezclas;
- o compuestos derivados de toxinas vegetales tales como, por ejemplo, derris (rotenona), piretro, nim (azadiractina), nicotina, cafeína y sus mezclas.

20 Rodenticidas: Los rodenticidas son una categoría de productos químicos para el control de plagas que pretenden matar roedores. Es difícil matar a los roedores con venenos dado que sus hábitos de alimentación reflejan su lugar como carroñeros. Comerían un bocado pequeño de algo y esperarían, y si no se ponen enfermos, continuarían comiendo. Un rodenticida eficaz debe ser insípido e inodoro en concentraciones letales, y tener un efecto retardado. A continuación, se proporcionan ejemplos de rodenticidas adecuados:

- 25 o Los anticoagulantes se definen como rodenticidas acumulativos crónicos (la muerte se produce después de 1 - 2 semanas tras la ingestión de la dosis letal, raramente más pronto), de dosis única (segunda generación) o de dosis múltiple (primera generación). Se produce hemorragia interna mortal por dosis letal de anticoagulantes tales como brodifacum, cumatetralilo o warfarina. Estas sustancias en dosis eficaces son antivitaminas K, que bloquean las enzimas K1-2,3-epóxido-reductasa (este enzima se bloquea preferentemente mediante derivados de 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina) y K1-quinona-reductasa (este enzima se bloquea preferentemente mediante derivados de indandiona), privando al organismo de su fuente de vitamina K1 activa. Esto conduce a una alteración del ciclo de vitamina K, lo que da como resultado una incapacidad de producción de factores de coagulación sanguínea esenciales (principalmente factores de coagulación II (protrombina), VII (proconvertina), IX (factor Christmas) y X (factor Stuart)). Además de esta alteración metabólica específica, las dosis tóxicas de anticoagulantes de indandiona y 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina están produciendo daño a vasos sanguíneos muy pequeños (capilares), lo que aumenta su permeabilidad, produciendo sangrados internos difusos (hemorragias). Estos efectos son graduales; se desarrollan en el transcurso de los días y no van acompañados de ninguna percepción nociceptiva, tal como dolor o agonía. En la fase final de intoxicación el roedor agotado pierde el conocimiento debido a un choque circulatorio hipovolémico o anemia grave y muere tranquilamente. Anticoagulantes rodenticidas son cualquiera de agentes de primera generación (tipo 4-hidroxycumarina: warfarina, cumatetralilo; tipo indandiona: pindona, difacinona, clorofacinona), que requieren generalmente concentraciones más altas (habitualmente entre el 0,005 y el 0,1%), ingesta consecutiva a lo largo de los días con el fin de acumular la dosis letal, poco activos o inactivos tras alimentación única y menos tóxicos que los agentes de segunda generación, que son derivados de 4-hidroxycumarina (difenacum, brodifacum, bromadiolona y flocumafeno) o 4-hidroxi-1-benzotil-2-ona (4-hidroxi-1-tiacumarina, algunas veces denominada incorrectamente 4-hidroxi-1-tiocumarina, para el motivo véase compuestos heterocíclicos), concretamente difetialona. Los agentes de segunda generación son mucho más tóxicos que los agentes de primera generación, se aplican generalmente en concentraciones más bajas en cebos (habitualmente en el orden del 0,001 - 0,005%), y son letales tras la ingestión única del cebo y son eficaces también contra cepas de roedores que han llegado a ser resistentes frente a anticoagulantes de primera generación; por tanto los anticoagulantes de segunda generación algunas veces se denominan "superwarfarinas". Algunas veces, los rodenticidas anticoagulantes se potencian mediante un antibiótico, lo más comúnmente mediante sulfaquinoxalina. El objetivo de esta asociación (por ejemplo warfarina al 0,05% + sulfaquinoxalina al 0,02%, o difenacum al 0,005% + sulfaquinoxalina al 0,02%, etc.) es que el antibiótico/agente bacteriostático suprime la microflora simbiótica intestinal/del intestino que representa una fuente de vitamina K. Por tanto, se destruyen las bacterias simbióticas o se daña su metabolismo y disminuye su producción de vitamina K, un efecto que lógicamente contribuye a la acción de anticoagulantes. Pueden usarse agentes antibióticos distintos de sulfaquinoxalina, por ejemplo co-trimoxazol, tetraciclina, neomicina o metronidazol. Un sinergismo adicional usado en cebos rodenticidas es la de una asociación de un anticoagulante con un compuesto con actividad de vitamina D, es

decir colecalciferol o ergocalciferol (véase a continuación). Una fórmula típica usada es, por ejemplo, warfarina al 0,025 - 0,05% + colecalciferol al 0,01%. En algunos países existen incluso tres componentes rodenticidas fijos, es decir anticoagulante + antibiótico + vitamina D, por ejemplo difenacum al 0,005% + sulfaquinoxalina al 0,02% + colecalciferol al 0,01%. Las asociaciones de un anticoagulante de segunda generación con un antibiótico y/o vitamina D se considera que van a ser eficaces incluso frente a las cepas de roedores más resistentes, aunque algunos anticoagulantes de segunda generación (concretamente brodifacum y difetialona), en concentraciones de cebo del 0,0025 - 0,005% son tan tóxicos que no existen cepas resistentes conocidas de roedores e incluso se exterminan de forma fiable roedores resistentes frente a cualquier otro derivado mediante la aplicación de estos anticoagulantes más tóxicos. Se ha sugerido vitamina K1 y se ha usado satisfactoriamente como antídoto para mascotas o seres humanos, que/quienes se expusieron o bien de manera accidental o bien intencionadamente (ataques con veneno a mascotas, intentos de suicidio) a venenos de anticoagulantes. Además, puesto que algunos de estos venenos actúan inhibiendo funciones hepáticas y en estados evolucionados de envenenamiento, varios factores de coagulación así como el volumen completo de deficiencias de sangre circulante, una transfusión de sangre (opcionalmente con los factores de coagulación presentes) puede salvar la vida de una persona que los toman involuntariamente, lo que es una ventaja sobre algunos venenos más antiguos.

o Se han usado fosfuros de metal como medio de matar roedores y se consideran rodenticidas de acción rápida de dosis única (la muerte se produce comúnmente en el plazo de 1-3 días tras una única ingestión del cebo). Se deja un cebo que consiste en alimento y un fosfuro (habitualmente fosfuro de zinc) para que puedan comerlo los roedores. El ácido en el sistema digestivo del roedor reacciona con el fosfuro para generar el gas de fosfina tóxica. Este método de control de alimañas tiene un uso posible en lugares en los que los roedores son resistentes a algunos de los anticoagulantes, particularmente para el control de ratones domésticos y de campo; los cebos de fosfuro de zinc son también más baratos que la mayoría de los anticoagulantes de segunda generación, de modo que algunas veces, en casos de gran infestación por roedores, su población se reduce inicialmente mediante cantidades copiosas de cebo de fosfuro de zinc aplicado, y el resto de la población que sobrevive al veneno de acción rápida inicial se erradica entonces mediante alimentación prolongada de cebo anticoagulante. A la inversa, los roedores individuales que sobrevivieron al envenenamiento por cebo anticoagulante (resto de la población) pueden erradicarse cebándolos previamente con cebo no tóxico durante una semana o dos (esto es importante para superar la cohibición frente al cebo, y que los roedores se acostumbren a alimentarse en zonas específicas ofreciendo comida específica, especialmente cuando se erradican ratas) y posteriormente aplicando cebo envenenado del mismo tipo que el usado para el cebado previo hasta que termine todo el consumo del cebo (habitualmente en el plazo de 2-4 días). Estos métodos de alternar rodenticidas con modos diferentes de acción proporciona una erradicación real o de casi el 100% de la población de roedores en la zona si la aceptación/palatabilidad del cebo es buena (es decir, los roedores se alimentan con ellos fácilmente).

o Los fosfuros son venenos para ratas de acción bastante rápida, lo que da como resultado que las ratas mueran habitualmente en zonas abiertas en lugar de en los edificios afectados. Ejemplos típicos son fosfuro de aluminio (fumigante solo), fosfuro de calcio (fumigante solo), fosfuro de magnesio (fumigante solo) y fosfuro de zinc (en cebos). El fosfuro de zinc se añade normalmente a cebos de roedores en cantidades de alrededor del 0,75-2%. Los cebos tienen un hedor fuerte, de tipo ajo picante característico de la fosfina liberada por hidrólisis. El hedor atrae (o, al menos, no repele) a los roedores, pero tiene un efecto repelente sobre otros mamíferos; las aves, sin embargo (en particular pavos salvajes), no son sensibles al olor y se alimentan de cebo llegando a ser por tanto un daño colateral.

o Hipercalcemia. Se usan calciferoles (vitaminas D), colecalciferol (vitamina D3) y ergocalciferol (vitamina D2) como rodenticidas, que son tóxicos para roedores por el mismo motivo que son beneficiosos para los mamíferos: afectan a la homeostasis de calcio y fosfato en el organismo. Las vitaminas D son esenciales en cantidades diminutas (algunas UI por kilogramo de peso corporal diario, que es sólo una fracción de un miligramo), y como la mayoría de vitaminas liposolubles son tóxicas en dosis más grandes dado que dan como resultado fácilmente la denominada hipervitaminosis, que es, dicho de manera simple, envenenamiento por la vitamina. Si el envenenamiento es suficientemente grave (que es, si la dosis de la sustancia tóxica es suficientemente alta), conduce finalmente a la muerte. En roedores que consumen el cebo rodenticida produce hipercalcemia elevando el nivel de calcio, principalmente aumentando la absorción de calcio a partir del alimento, movilizándolo el calcio fijado a la matriz ósea en forma ionizada (principalmente catión de monohidrogenocarbonato de calcio, unido parcialmente a proteínas plasmáticas,  $[CaHCO_3]^+$ ), que circula disuelto en el plasma sanguíneo, y tras la ingestión de una dosis letal los niveles de calcio libre se elevan suficientemente de modo que los vasos sanguíneos, los riñones, la pared del estómago y los pulmones se mineralizan/calcifican (formación de calcificados, cristales de complejos/sales de calcio en los tejidos que los dañan), lo que conduce además a problemas cardíacos (el miocardio es sensible a las variaciones de los niveles de calcio libre lo que afecta tanto a contractibilidad miocárdica como a la propagación de la excitación entre aurículas y ventrículos) y sangrado (debido al daño capilar) y posiblemente insuficiencia renal. Se considera que es de dosis única, o acumulativa (dependiendo de la concentración usada; la concentración de cebo del 0,075% común es letal para la mayoría de roedores tras una única ingesta de porciones más

grandes del cebo), subcrónico (produciéndose la muerte habitualmente en el plazo de días a una semana tras la ingestión del cebo). Concentraciones aplicadas son colecalciferol al 0,075% y ergocalciferol al 0,1% cuando se usan solos. Existe una característica importante de la toxicología de calciferoles que es que son sinérgicos con sustancias tóxicas anticoagulantes. Esto significa que las mezclas de anticoagulantes y calciferoles en el mismo cebo son más tóxicas que la suma de toxicidades del anticoagulante y el calciferol en el cebo, de modo que puede conseguirse un efecto hipercalcémico masivo mediante un contenido en calciferol sustancialmente más bajo en el cebo y viceversa. Se observan efectos anticoagulantes/hemorrágicos más pronunciados si está presente calciferol. Este sinergismo se usa principalmente en cebos de bajo contenido en calciferol ya que las concentraciones eficaces de calciferoles son más caras que las concentraciones eficaces de la mayoría de los anticoagulantes. La primera aplicación histórica de un calciferol en cebo rodenticida fue, de hecho, el producto de Sorex Sorex® D (con una fórmula diferente a la de Sorex® D hoy en día) a comienzos de 1970, que contenía warfarina al 0,025% + ergocalciferol al 0,1%. Actualmente, Sorex® CD contiene una combinación de difenacum al 0,0025% + colecalciferol al 0,075%. Se comercializan numerosos productos de otras marcas que contienen o bien calciferoles al 0,075 - 0,1% (por ejemplo Quintox®, que contiene colecalciferol al 0,075%) solo, o bien una combinación de calciferol al 0,01 - 0,075% con un anticoagulante.

Acaricidas, molusquicidas y nematocidas: Los acaricidas son pesticidas que matan ácaros. Acaricidas antibióticos, acaricidas de carbamato, acaricidas de formamida, reguladores de crecimiento de ácaros, organocloro, permetrina y acaricidas de organofosfato pertenecen a esta categoría. Los molusquicidas son pesticidas usados para el control de moluscos, tales como polillas, babosas y caracoles. Estas sustancias incluyen metaldehído, metiocarb y sulfato de aluminio. Un nematocida es un tipo de pesticida químico usado para matar nematodos parásitos (un filo de gusano). Un nematocida se obtiene a partir de una torta de semillas del árbol nim; que es el residuo de semillas de nim tras la extracción de aceite. El árbol nim se conoce por varios nombres en el mundo pero se cultivó por primera vez en la India desde la antigüedad.

Antimicrobianos: En los siguientes ejemplos, se proporcionan antimicrobianos adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención. Los desinfectantes bactericidas usados principalmente son los que aplican

o cloro activo (es decir, hipocloritos, cloraminas, dicloroisocianurato y tricloroisocianurato, cloro húmedo, dióxido de cloro, etc.),

o oxígeno activo (peróxidos tales como ácido peracético, persulfato de potasio, perborato de sodio, percarbonato de sodio y perhidrato de urea),

o yodo (yodopovidona (povidona-yodo, Betadine), disolución de Lugol, tintura de yodo, tensioactivos no iónicos yodados),

o alcoholes concentrados (principalmente etanol, 1-propanol, denominado también n-propanol y 2-propanol, denominado isopropanol y mezclas de los mismos; además, se usan 2-fenoxietanol y 1- y 2-fenoxipropanoles),

o sustancias fenólicas (tales como fenol (también denominado "ácido carbólico"), cresoles (denominado "Lysole" en combinación con jabones de potasio líquidos), fenoles halogenados (clorados, bromados), tales como hexaclorofeno, triclosán, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, dibromol y sales de los mismos),

o tensioactivos catiónicos tales como algunos cationes de amonio cuaternario (tales como cloruro de benzalconio de, bromuro o cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de benzetonio) y otros, compuestos no cuaternarios tales como clorhexidina, glucoprotamina, diclorhidrato de octenidina, etc.),

o oxidantes fuertes tales como disoluciones de ozono y permanganato;

o metales pesados y sus sales tales como plata coloidal, nitrato de plata, cloruro de mercurio, sales de fenilmercurio, sulfato de cobre, óxido-cloruro de cobre etc. Los metales pesados y sus sales son los bactericidas más tóxicos y peligrosos para el medio ambiente y, por tanto, su uso se suprime o se prohíbe encarecidamente; además, también

o ácidos fuertes apropiadamente concentrados (ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, amidosulfúrico, toluenosulfónico) y

o álcalis (hidróxidos de sodio, potasio, calcio) entre pH < 1 o > 13, particularmente por debajo de temperaturas elevadas (por encima de 60°C) matan bacterias.

Como antisépticos (es decir, agentes germicidas que pueden usarse sobre el cuerpo humano o animal, piel, mucosas, heridas y similares), pueden usarse algunos de los desinfectantes mencionados anteriormente en condiciones adecuadas (principalmente concentración, pH, temperatura y toxicidad hacia el hombre/animal). Entre ellos, son importantes

- 5           o Algunas preparaciones de cloro adecuadamente diluidas (por ejemplo disolución de Daquin, disolución de hipoclorito de sodio o potasio al 0,5%, pH ajustado a pH 7 - 8, o disolución al 0,5 - 1% de bencenosulfocloramida de sodio (cloramina B)), algunas
- o preparaciones de yodo tales como yodopovidona en diversas preparaciones galénicas (pomadas, disoluciones, emplastos para heridas), en el pasado también disolución de Lugol,
- 10          o peróxidos como disoluciones de perhidrato de urea y disoluciones de ácido peracético al 0,1 - 0,25% de pH tamponado,
- o alcoholes con o sin aditivos antisépticos, usados principalmente para antisepsia de la piel,
- o ácidos orgánicos débiles tales como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido láctico y ácido salicílico
- o algunos compuestos fenólicos tales como hexaclorofeno, triclosán y dibromol, y
- 15          o compuestos de catión activo tales como disoluciones de benzalconio al 0,05 - 0,5%, clorhexidina al 0,5 - 4%, octenidina al 0,1 - 2%.

Los antibióticos bactericidas matan bacterias; los antibióticos bacteriostáticos sólo ralentizan su crecimiento o reproducción. La penicilina es un bactericida, como son las cefalosporinas. Los antibióticos aminoglicosídicos pueden actuar tanto de manera bactericida (alterando el precursor de pared celular lo que conduce a lisis) como de manera bacteriostática (conectándose a unidades ribosómicas 30s y reduciendo la fidelidad de traducción lo que conduce a una síntesis de proteínas imprecisa). Otros antibióticos bactericidas según la presente invención incluyen las fluorquinolonas, nitrofuranos, vancomicina, monobactamas, co-trimoxazol y metronidazol. Los biocidas preferidos se seleccionan del grupo que consiste en oxifluorfen, glifosato, tebucanazol, desmedifam, fenmedifam, etofumesat y sus mezclas.

## 25    Emolientes

Las microcápsulas podrían contener también emolientes. Un emoliente es un material que suaviza, alivia, se administra a, recubre, lubrica, humedece o limpia la piel. Un emoliente realiza normalmente varios de estos objetivos tales como alivio, humectación y lubricación de la piel. Emolientes adecuados se seleccionan mayoritariamente de los aceites tal como se describió anteriormente. Emolientes útiles en la presente invención pueden ser emolientes a base de petróleo, de tipo éster de ácidos grasos, tipo etoxilato de alquilo, etoxilatos de éster de ácidos grasos, tipo alcohol graso, tipo polisiloxano o mezclas de estos emolientes.

## 30    Colorantes

Las microcápsulas también pueden contener colorantes, preferiblemente cualquier colorante adecuado y aprobado para fines cosméticos. Los ejemplos incluyen rojo cochinilla A (C.I. 16255), azul patente V (C.I. 42051), indigotina (C.I. 73015), clorofilina (C.I. 75810), amarillo de quinolina (C.I. 47005), dióxido de titanio (C.I. 77891), azul de indantreno RS (C.I. 69800) y alizarina (C.I. 58000). Estos colorantes se usan normalmente en concentraciones del 0,001 al 0,1% en peso, basándose en la mezcla como un todo.

Además de los compuestos mencionados anteriormente las microcápsulas de la presente invención también pueden contener cualquier combinación deseada de aceites, así como combinaciones de aceite y agua en forma emulsionada. Es posible cualquier tipo de emulsión (agua-en-aceite o aceite-en-agua, o emulsiones múltiples).

Para este fin se necesitan emulsionantes: Las microcápsulas según la presente invención también podrían contener uno o más emulsionantes. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos de al menos uno de los siguientes grupos: productos de la adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno en alcoholes grasos  $C_{6-22}$  lineales, en ácidos grasos  $C_{12-22}$ , en alquilfenoles que contienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo y en alquilaminas que contienen de 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo; alquiloligoglicósidos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo y análogos etoxilados de los mismos; productos de adición de 1 a 15 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado; productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado; ésteres parciales de glicerol y/o sorbitano con ácidos grasos insaturados, lineales o saturados, ramificados que contienen de 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos que contienen de 3 a 18

átomos de carbono y productos de adición de los mismos en de 1 a 30 moles de óxido de etileno; ésteres parciales de poliglicerol (grado promedio de autocondensación de 2 a 8), polietilenglicol (peso molecular de 400 a 5.000), trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo sorbitol), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) y poliglucósidos (por ejemplo celulosa) con ácidos grasos saturados y/o insaturados, lineales o ramificados que contienen de 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos que contienen de 3 a 18 átomos de carbono y productos de adición de los mismos en de 1 a 30 moles de óxido de etileno; ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos que contienen de 6 a 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferiblemente glicerol o poliglicerol, fosfatos de mono-, di- y trialquilo y fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo y sales de los mismos, alcoholes de cera de lana, copolímeros de polisiloxano/polialquilo/poliéter y derivados correspondientes, copolímeros de bloque, por ejemplo dipoli-hidroxiestearato de polietilenglicol-30; emulsionantes poliméricos, por ejemplo tipos Pemulen (TR-1, TR-2) de Goodrich; polialquilenglicoles y carbonato de glicerol y productos de adición de óxido de etileno.

Asimismo es posible que los componentes migren desde el núcleo de las microcápsulas (es decir el aceite y/o materiales presentes adicionalmente en el núcleo) a la cubierta.

La invención proporciona además dispersiones acuosas que comprenden del 5 al 50% en peso, basándose en el peso total de la dispersión, preferiblemente desde el 15 hasta el 40% en peso, de microcápsulas que pueden producirse mediante el procedimiento anterior. Un intervalo preferido adicional es de entre el 20 y el 35% en peso. Estas dispersiones acuosas preferiblemente se obtienen directamente del procedimiento descrito anteriormente.

Las dispersiones de microcápsulas que se obtienen por el presente procedimiento pueden usarse en un gran número de aplicaciones diferentes, dependiendo del tipo de aceite. Se da preferencia a usar las microcápsulas para el acabado de todos tipo de materiales no tejidos, como toallitas (por ejemplo toallitas húmedas o toallitas secas para fines cosméticos o de limpieza), pero también para acabado de papeles (incluyendo papeles de empapelar, papel higiénico o papeles para libros y boletines), para acabado de pañales o compresas higiénicas y productos higiénicos similares o textiles por ejemplo con el fin de realizar el acabado de los papeles o textiles con un colorante o un insecticida, o en composiciones cosméticas, por ejemplo para producir composiciones de protectores solares que comprenden el filtro UV en forma de las microcápsulas. Otro uso se refiere al acabado de pañales o compresas higiénicas y productos higiénicos similares. Además las microcápsulas pueden usarse en aceites de masaje o cremas o lubricantes personales, y supositorios, por ejemplo para proporcionar a estos productos compuestos activos antiinflamatorios.

La presente invención proporciona además microcápsulas sin perfume, preferiblemente sin formaldehído, y que contienen un núcleo líquido de un líquido insoluble en agua o un material hidrófobo, y una cubierta de un producto de reacción de al menos dos isocianatos al menos difuncionales diferentes (A) y (B), en donde el isocianato (B) debe ser un isocianato modificado aniónicamente o un poli(óxido de etileno) que contiene isocianato o mezclas de los tipos, y una amina al menos difuncional, con la condición de que durante la producción de las microcápsulas la razón en peso entre los isocianatos (A) y (B) está en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10. Preferiblemente, las razones en peso mencionadas anteriormente puede ajustarse, en donde puede atribuírsele particular importancia a la razón de desde 3:1 hasta 1:1.

Estos microcápsulas tienen preferiblemente diámetros de desde 1 hasta 50  $\mu\text{m}$  y preferiblemente diámetros de desde 2 hasta 45  $\mu\text{m}$ . Pueden estar presentes en forma de una dispersión acuosa, en donde la fracción de las cápsulas puede ser del 1 al 90% en peso, pero preferiblemente del 5 al 50% en peso.

## Ejemplos

Se produjeron seis dispersiones de microcápsulas usando el procedimiento según la invención. Para la comparación, se preparó una dispersión de microcápsulas sin la adición de un isocianato modificado aniónicamente (B) y en cada caso se determinó el tamaño de partícula de las cápsulas:

### 45 Determinación del tamaño de partícula

Las determinaciones del tamaño de partícula especificadas en los ejemplos se llevaron a cabo por medio de difracción láser estática. Los valores  $d_{50}$  y  $d_{99}$  indicados se basan en la distribución de volumen de las partículas.

### Ejemplo comparativo (sin isocianato tipo (B) - no según la invención)

Se produjeron microcápsulas de la siguiente manera usando sólo un tipo de isocianato (A): se preparó una premezcla (I) a partir de 50 g de PVP K90 y 1160 g de agua y se ajustó a un pH de 10,0 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Se preparó la premezcla II a partir de 500 g de Myritol® 318 (triglicérido caprílico/cáprico) y 90 g de Desmodur® W (diisocianato de dicitlohexitmetano). Se combinaron las dos premezclas y se emulsionaron con la ayuda de un agitador Mig durante 30 minutos a temperatura ambiente a una

velocidad de 1000 rpm. Se ajustó entonces el pH de la emulsión a 8,5 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Entonces, a temperatura ambiente y con agitación a 1000 rpm, se añadió una disolución de 40 g de Lupasol® PR8515 (polietilenimina) en 160 g de agua a lo largo del transcurso de 1 minuto. Se sometió entonces la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60°C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, entonces 60 minutos a 70°C, 60 minutos a 80°C, y finalmente 60 minutos a 85°C. Se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente, dando la dispersión de microcápsulas deseada con una fracción de componentes no volátiles del 34% y una distribución de tamaño de partícula según los siguientes valores:  $d_{50} = 26 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 53 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 1:

Usando dos isocianatos diferentes de tipos (A) y (B), se prepararon microcápsulas de la siguiente manera: se preparó una premezcla (I) a partir de 50 g de PVP K90 y 1169 g de agua y se ajustó a un pH de 10,0 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Se preparó la premezcla II a partir de 500 g de Myritol® 318 (triglicérido caprílico/cáprico), 58 g de Desmodur® W (diisocianato de dicitohexilmetano) y 39 g de Bayhydur® XP 2547 (oligómero de HDI aniónico). Se combinaron estas dos premezclas y se emulsionaron con la ayuda de un agitador Mig durante 30 minutos a temperatura ambiente a una velocidad de 1000 rpm. Se ajustó entonces el pH de la emulsión a 8,5 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Entonces, a temperatura ambiente y con agitación a 1000 rpm, se añadió una disolución de 37 g de Lupasol® PR8515 (polietilenimina) en 147 g de agua a lo largo del transcurso de 1 minuto. Se sometió entonces la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60°C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, entonces 60 minutos a 70°C, 60 minutos a 80°C y finalmente 60 minutos a 85°C. Se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente, dando la dispersión de microcápsulas deseada con una fracción de componentes no volátiles del 34% y una distribución de tamaño de partícula según los siguientes valores:  $d_{50} = 6 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 10 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 2:

Usando dos isocianatos diferentes de tipos (A) y (B), se produjeron microcápsulas de la siguiente manera: se preparó una premezcla (I) a partir de 50 g de PVP K90 y 1169 g de agua y se ajustó a un pH de 10,0 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Se preparó la premezcla II a partir de 500 g de Myritol® 318 (triglicérido caprílico/cáprico) y 58 g de Desmodur® W (diisocianato de dicitohexilmetano). Se combinaron estas dos premezclas y se preemulsionaron mediante agitación. Entonces, se añadieron 39 g de Bayhydur® XP 2547 (oligómero de HDI aniónico) a esta preemulsión y se emulsionó la mezcla con la ayuda de un agitador Mig durante 30 minutos a temperatura ambiente a una velocidad de 1000 rpm. Se ajustó entonces el pH de la emulsión a 8,5 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Entonces, a temperatura ambiente y con agitación a 1000 rpm, se añadió una disolución de 37 g de Lupasol® PR8515 (polietilenimina) en 147 g de agua a lo largo del transcurso de 1 minuto. Se sometió entonces la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60°C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, entonces 60 minutos a 70°C, 60 minutos a 80°C y finalmente 60 minutos a 85°C. Se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente, dando la dispersión de microcápsulas deseada con una fracción de componentes no volátiles del 34% y una distribución de tamaño de partícula según los siguientes valores:  $d_{50} = 9 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 16 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 3:

Usando dos isocianatos diferentes de tipos (A) y (B), se produjeron microcápsulas de la siguiente manera: se preparó una premezcla (I) a partir de 40 g de PVP K90 y 1146 g de agua y se ajustó a un pH de 10,0 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Se preparó la premezcla II a partir de 500 g de Myritol® 318 (triglicérido caprílico/cáprico) y 94 g de Desmodur® W (diisocianato de dicitohexilmetano). Se combinaron estas dos premezclas y se preemulsionaron mediante agitación. Se añadieron entonces 20 g de Bayhydur® XP 2655 (oligómero de HDI aniónico) a esta preemulsión y se emulsionó la mezcla con la ayuda de un agitador Mig durante 30 minutos a temperatura ambiente a una velocidad de 1000 rpm. Se ajustó entonces el pH de la emulsión a 8,5 con disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Entonces, a temperatura ambiente y con agitación a 1000 rpm, se añadió una disolución de 80 g de Lupasol® G 100 (polietilenimina) en 120 g de agua a lo largo del transcurso de 1 minuto. Se sometió entonces la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60°C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, entonces 60 minutos a 70°C, 60 minutos a 80°C y finalmente 60 minutos a 85°C. Se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente, dando la dispersión de microcápsulas deseada con una fracción de componentes no volátiles del 35% y una distribución de tamaño de partícula según los siguientes valores:  $d_{50} = 4 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 8 \mu\text{m}$ .

**Ejemplo 4:**

Usando dos isocianatos diferentes de tipos (A) y (B), se produjeron microcápsulas de la siguiente manera: se preparó una premezcla (I) a partir de 50 g de PVP K90 y 1134 g de agua y se ajustó a un pH de 10,5 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Se preparó la premezcla II a partir de 300 g de Eutanol® G (octildodecanol), 300 g de Fitoderm (escualano) y 45 g de Desmodur® N 3300 (trímero de HDI). Se combinaron estas dos premezclas y se preemulsionaron mediante agitación. Se añadieron entonces 31 g de Bayhydur® XP 2547 (oligómero de HDI aniónico) a esta preemulsión y se emulsionó la mezcla con la ayuda de un agitador Mig durante 30 minutos a temperatura ambiente a una velocidad de 1000 rpm. Se ajustó entonces el pH de la emulsión a 8,7 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Entonces, a temperatura ambiente y con agitación a 1000 rpm, se añadió una disolución de 28 g de Lupasol® PR8515 (polietilenimina) en 112 g de agua a lo largo del transcurso de 1 minuto. Se sometió entonces la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60°C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, entonces 60 minutos a 70°C, 60 minutos a 80°C y finalmente 60 minutos a 85°C. Se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente, dando la dispersión de microcápsulas deseada con una fracción de componentes no volátiles del 38% y una distribución de tamaño de partícula según los siguientes valores:  $d_{50} = 8 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ .

**Ejemplo 5:**

Usando dos isocianatos de tipo (A) y uno de tipo (B), se produjeron microcápsulas de la siguiente manera: se preparó una premezcla (I) a partir de 50 g de PVP K90 y 1130 g de agua y se ajustó a un pH de 10,0 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Se preparó la premezcla II a partir de 500 g de Myritol® 318 (triglicérido caprílico/cáprico), 50 g de Desmodur® W (diisocianato de dicitlohexilmetano), 50 g de Desmodur® N 3300 (trímero de HDI) y 30 g de Bayhydur® XP 2547 (oligómero de HDI aniónico). Se combinaron estas dos preemulsiones y se emulsionaron con la ayuda de un agitador Mig durante 30 minutos a temperatura ambiente a una velocidad de 1000 rpm. Se ajustó entonces el pH de la emulsión a 8,5 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (5% de concentración en peso). Entonces, a temperatura ambiente y con agitación a 1000 rpm, se añadió una disolución de 38 g de Lupasol® FG (polietilenimina) en 152 g de agua a lo largo del transcurso de 1 minuto. Se sometió entonces la mezcla de reacción al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60°C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, entonces 60 minutos a 70°C, 60 minutos a 80°C y finalmente 60 minutos a 85°C. Se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente, dando la dispersión de microcápsulas deseada con una fracción de componentes no volátiles del 33% y una distribución de tamaño de partícula según los siguientes valores:  $d_{50} = 8 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 14 \mu\text{m}$ .

**Ejemplo 6:**

Se produjeron microcápsulas de manera análoga al ejemplo 1 usando, en lugar de los 500 g de Myritol® 318, un aceite corporal que comprendía 350 g de Eusolex 2292 (metoxicinnamato de octilo) y 150 g de Eusolex 9020 (butilmetoxidibenzoilmetano). Esto dio una dispersión de microcápsulas con una fracción de componentes no volátiles del 34% y una distribución de tamaño de partícula según los siguientes valores:  $d_{50} = 4 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ .

# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir microcápsulas que contienen una cubierta y un núcleo de un material líquido insoluble en agua, en el que una disolución acuosa de un coloide protector y una disolución de una mezcla de al menos dos diisocianatos al menos difuncionales estructuralmente diferentes (A) y (B) en un líquido insoluble en agua se ponen juntas hasta que se forma una emulsión, a la que se añade entonces una amina al menos difuncional y que se calienta entonces hasta temperaturas de al menos 60°C hasta que se forman las microcápsulas, en el que el isocianato (B) se selecciona de los isocianatos modificados aniónicamente y el isocianato (A) no tiene carga y no es un isocianato que contiene poli(óxido de etileno), con la condición de que durante la producción de las microcápsulas la razón en peso entre los isocianatos (A) y (B) está en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10 .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa una polivinilpirrolidona como coloide protector.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el isocianato (A) se selecciona del grupo que consiste en 1,6-diisocianato de hexano, biuret de 1,6-diisocianato de hexano u oligómeros de 1,6-diisocianato de hexano, en particular trímeros de los mismos o diisocianato de di-ciclohexanometileno.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el isocianato (B) se selecciona del grupo de diisocianatos modificados aniónicamente que contienen al menos un grupo ácido sulfónico, preferiblemente un grupo ácido aminosulfónico, en la molécula.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la amina al menos difuncional usada es una polietilenimina.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la razón en peso entre los isocianatos (A) y (B) está en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:5 y en particular desde 3:1 hasta 1:1.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la razón en p/p núcleo-cubierta de las microcápsulas es de 20:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 2:1 y en particular de 4:1 a 3:1.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que
  - (a) se prepara una premezcla (I) a partir de agua y un coloide protector;
  - (b) se ajusta esta premezcla a un pH en el intervalo de desde 5 hasta 12;
  - (c) se prepara una premezcla (II) adicional a partir de un material líquido insoluble en agua junto con los isocianatos (A) y (B);
  - (d) se ponen juntas las dos premezclas (I) y (II) hasta que se forma una emulsión y
  - (e) se dosifica entonces la amina al menos difuncional a la emulsión de la etapa (d) y (f) se calienta entonces la emulsión hasta temperaturas de al menos 60°C hasta que se forman las microcápsulas.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que se ajusta el pH en la etapa (b) del procedimiento a de 8 a 12.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que
  - (a) se prepara una premezcla (I) a partir de agua y un coloide protector;
  - (b) se ajusta esta premezcla a un pH en el intervalo de desde 5 hasta 12;
  - (c) se prepara una premezcla (II) adicional a partir de un material insoluble en agua que es líquido a 21°C junto con el isocianato (A);
  - (d) se forma una emulsión a partir de las premezclas (I) y (II) agitando y a esto
  - (e) se le añade el segundo isocianato (B), y entonces se ajusta el pH de la emulsión a un valor desde 5 hasta 10;
  - (f) y entonces se dosifica la amina al menos difuncional a la emulsión de la etapa (e) y

(g) entonces se calienta hasta temperaturas de al menos 60°C hasta que se forman las microcápsulas.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que se ajusta el pH en la etapa (e) a de 7,5 a 9,0.
12. Microcápsula sin perfume que comprende un núcleo líquido de un líquido insoluble en agua, y una cubierta de un producto de reacción de al menos dos isocianatos al menos difuncionales diferentes (A) y (B), en la que (A) no tiene carga y no es un isocianato que contiene poli(óxido de etileno) y en el que el isocianato (B) debe ser un isocianato modificado aniómicamente, y una amina al menos difuncional, con la condición de que durante la producción de las microcápsulas la razón en peso entre los isocianatos (A) y (B) está en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10.
13. Microcápsula según la reivindicación 12, que tiene un diámetro de desde 1 hasta 50  $\mu\text{m}$ .
- 10 14. Microcápsula según al menos una de las reivindicaciones 12 a 13, que está presente en forma de una dispersión acuosa.
15. Microcápsula según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14, que está libre de formaldehído.
16. Uso de microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones 12 a 15, para el acabado de tejidos, papeles o materiales textiles no tejidos.
- 15 17. Uso de microcápsulas según al menos una de las reivindicaciones 12 a 15 en composiciones cosméticas, farmacéuticas, para lavado y limpieza.