

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 138**

51 Int. Cl.:

B01J 13/18 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2011** **PCT/FR2011/052192**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2012** **WO12038666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2011** **E 11773742 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017** **EP 2618927**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de microcápsulas de polisiloxano funcionalizadas y poco porosas**

30 Prioridad:

24.09.2010 FR 1057708

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

19.09.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE TOURS FRANCOIS RABELAIS
(100.0%)
60 rue du Plat d'Etain
37000 Tours, FR**

72 Inventor/es:

**VIAUD-MASSUARD, MARIE-CLAUDE;
MONFRAY, JÉRÉMY;
ROBERT, PEGGY;
RAYNAUD, ELODIE y
BOUAZZA, VINCENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 138 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 de fabricación de microcápsulas de polisiloxano funcionalizadas y poco porosas

La presente invención se refiere a un procedimiento de encapsulación de productos que pueden presentar propiedades lipófilas o hidrófilas en una membrana polisiloxano especialmente estanca. Se describe también un procedimiento de evaluación de la estanqueidad de tales cápsulas.

Se utilizan algunas microcápsulas en muchos ámbitos para contener y liberar de manera proporcionada o incluso programada productos, por ejemplo, productos activos o incluso medicamentos, en numerosos casos. De manera corriente, se trata por ejemplo de incluir un producto activo en el seno de un cosmético. Cada vez más, se proponen algunas aplicaciones para incluir microcápsulas de productos activos en todo tipo de objetos, por ejemplo, en objetos textiles a veces denominados entonces "tejidos inteligentes", para liberar estos productos activos durante la vida y la utilización de tales objetos.

La mayoría de las veces, la membrana de las microcápsulas está constituida por materiales orgánicos tales como polímeros o aceites. Sin embargo, la mayoría de las membranas poliméricas tienen malas propiedades químicas, una baja resistencia mecánica y a la temperatura. Existe sin embargo algunas alternativas interesantes tales como las resinas melamina formol pero la legislación, cada vez más drástica en lo que los concierne, impedirá a largo plazo su utilización.

La utilización de una membrana a base de polisiloxano permite solucionar una serie de estos inconvenientes, tales como se propone por ejemplo en la patente US 6.855.335 que describe la fabricación de microcápsulas por hidrólisis básica de TEOS en presencia de APS (AminoPropiltriethoxiSilano). Estas técnicas presentan sin embargo tiempos de proceso relativamente largo, por ejemplo del orden de 15 a 24 horas, y problemas de fiabilidad a nivel de las estructuras obtenidas.

La patente EP 2.080.552 propone un método de encapsulación de producto lipófilo en una membrana polisiloxano a base de tetraetoxisilano (TEOS) y metiltriethoxisilano (MTES). Este método presenta grandes ventajas en cuanto a inocuidad de los componentes, así como una buena regularidad de las microcápsulas y tiempo de proceso mejorado, del orden de 4 a 5 horas.

No obstante, las microcápsulas obtenidas son bastante porosas, lo que hace delicado y poco fiable la encapsulación de productos volátiles, a menudo productos lipófilos, por ejemplo, perfumes.

El documento FR 2.937.248 revela un procedimiento de encapsulación de un principio activo en una envoltura polimérica formada a partir de un compuesto de tipo silsesquioxano, que utiliza uno o varios ácidos fuertes para la hidrólisis, tal como, por ejemplo, el ácido fluorhídrico. Ahora bien, tales ácidos son muy molestos para numerosas aplicaciones, por ejemplo para productos que deben estar en contacto con un usuario.

Un objetivo de la invención es paliar los inconvenientes del estado de la técnica anterior.

Más concretamente, un objetivo de la invención es mejorar la estanqueidad de las cápsulas conservando al mismo tiempo buenos rendimientos y buenas calidades de regularidad de las estructuras obtenidas y de inocuidad tales como las obtenidas por el procedimiento descrito en la patente EP 2.080.552.

Por otra parte, puede ser útil asociar las microcápsulas obtenidas con otros compuestos a los cuales se mezclan o se combinan.

Otro objetivo de la invención es también proporcionar cápsulas que incluyen en superficie grupos que permiten un funcionarización de estas cápsulas.

Exposición de la invención

La invención propone para eso un procedimiento de encapsulación de un producto lipófilo en una membrana polisiloxano, por ejemplo aceites, mantequillas, perfumes. Según la invención, el procedimiento de encapsulación incluye las siguientes etapas:

a) - formación de pequeñas gotas por una emulsión entre una fase aceitosa que contiene el producto que se debe encapsular y una fase acuosa ácida calentada aproximadamente a de 50°C y en presencia de agentes tensioactivos;

b) - adición e hidrólisis de al menos un silano para obtener un silanol;

c) - aumento del pH para obtener un inicio de condensación del silanol para formar una primera membrana alrededor de las pequeñas gotas del producto que se debe encapsular;

d) - reducción del pH;

e) - aumento del pH para obtener una nueva o mejor condensación del o de los silanol(es) alrededor de las

pequeñas gotas del producto que se debe encapsular.

Cápsulas que contienen productos que presentan propiedades hidrófilas se pueden también obtener según la invención.

- 5 Según una particularidad de la invención, la etapa e) incluye por otro lado una adición de al menos un silano, por ejemplo antes del aumento del pH, posiblemente un silano prehidrolizado.

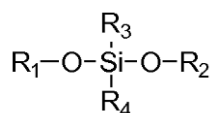
De manera opcional, el silano añadido durante la etapa e) puede por otro lado ser, o incluir, un silano diferente del o de los silanos añadidos en la etapa b), o incluso un silano que no se unirá con él o consigo mismo. Se forma así alrededor de las pequeñas gotas del producto que se debe encapsular una segunda membrana durante la nueva condensación de silanol durante la etapa e).

- 10 La invención permite así obtener una membrana de doble capa, o de doble membrana, mejorando también la estanqueidad, en particular para contener sustancias volátiles.

- 15 El procedimiento según la invención representa una duración del mismo orden de magnitud que el anterior descrito por el documento EP 2.080.552, o incluso un poco más largo de aproximadamente una hora, o sea del orden de 5 a 6 horas. La duración de obtención sigue siendo así bien inferior que las permitidas por otras técnicas del estado de la técnica anterior, conservando al mismo tiempo buenas calidades de inocuidad y biocompatibilidad.

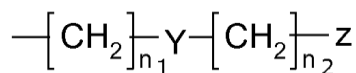
Naturaleza del/de los silanos

Preferentemente, al menos un silano añadido en la etapa b), o en la etapa e), o en las dos, es un silano del tipo:



- 20 en el cual los cuatro grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser diferentes unos de otros o idénticos entre si, total o parcialmente.

En este silano, se elige a estos cuatro grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 entre: alquil, aril, alquilaril, alquilamina, hidroxil, éter, éster, ácido, Cl, Br, I, F, o un grupo etoxi posiblemente hidrolizado (para R_4), o un grupo del tipo:



con:

- 25
- $n_1 = 0$ a 8 y $n_2 = 0$ a 10; y
 - Y se elige entre: O, NH, S, Si, NR' ; y
 - Z se elige entre: CH_3 , NH_2 , SH, Cl, Br, I, Cl, grupo glicosídico, hidroxil, ácido, éter, éster, amida, $NH-R'$, $NR'-R''$

y en los cuales (para Y y Z):

- 30
- R' se elige entre alquil, aril, alquilaril, alquilamina, éter, éster, cetona, ciclo ramificado, y
 - R'' se elige entre: alquil, aril, alquilaril, alquilamina

Ejemplos de silanos

Como ejemplo, se pueden elegir uno o varios de los silanos utilizados en la etapa b), o en la etapa e), o en los dos, entre los siguientes cuerpos:

- 35 (3-(Trimetoxisilil) propil)-dietilenotriamina, (3-cloropropil)-triethoxisilano, 1-[3-(trimetoxisilil)]-propilurea, 3-[2-(2-Aminoetilamino)-etilamino]-propil-trimethoxisilano, 3-aminopropil-dietoxi-metilsilano, 3-Aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-Aminopropiltrimethoxisilano, 3-Glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-Mercaptopropiltrimethoxisilano, 3-Metacriloxipropiltrimethoxisilano, Aminopropilmetildietoxisilano, Bis-(3-triethoxisililpropil)-amina, dietoxidimetilsilano, metiltriethoxisilano (MTES), Metiltrimethoxisilano, N-(2-Aminoetil)- 3-aminopropiltrimethoxisilano, Feniltriethoxisilano, Propiltrimethoxisilano, Tetraethoxisilano, tetraetilortosilicato (TEOS), Tetrametilortosilicato, trietoxi-(octil)-silano, Tris-[3-(trimetoxisilil)-propil]-isocianurato, Viniltriethoxisilano, Viniltrimethoxisilano.
- 40

La tabla siguiente presenta varias combinaciones de elección de silanos que han sido experimentados por los inventores:

etapa b)			etapa e)
TEOS	Tetraetoxi-(octil)-silano		
TEOS	MTES		
TEOS	3-aminopropil-dietoximetilsilano		
TEOS	MTES	3-aminopropil-dietoximetilsilano	
TEOS	Feniltrietoxisilano		
TEOS	1-[3-(trimetoxisilil)-propil]-urea		
TEOS	Trietoxioctilsilano		
TEOS	dietoxidimetilsilano		
TEOS	3-aminopropiltrietoxisilano		
TEOS	Tris-(3-trimetoxisilil-propil)-isocianato		
TEOS	Feniltrietoxisilano	Dietoxidimetilsilano	
TEOS	Feniltrietoxisilano	Dietoxidimetilsilano	3-aminopropil-trietoxisilano
TEOS	Dietoxidimetilsilano		3-aminopropil- dietoximetilsilano
TEOS	Dietoxidimetilsilano		
TEOS	3-aminopropildietoximetilsilano		
TEOS	Dietoxidimetilsilano		Tris-(3-trimetoxisilil-propil)- isocianato
TEOS	Dietoxidimetilsilano		Trietoxioctilsilano
TEOS	Dietoxidimetilsilano		feniltrietoxi silano
TEOS	Dietoxidimetilsilano		1-[3-(trimetoxisilil)-propil]-urea
TEOS	MTES		3-aminopropil dietoximetilsilano
TEOS	Dietoxidimetilsilano		3-[2-(2-aminoetil-amino)-etilamino]-propil-trimetoxisilano
TEOS	Dietoxidimetilsilano	(3-cloropropil)-trietoxisilano)	
TEOS	Dietoxidimetilsilano	trietoxi-(octil)-silano	

5 Preferentemente, pero no obligatoriamente, la etapa b) incluye la adición de al menos dos silanos, por ejemplo, por una parte de TEOS y por otra parte de al menos un segundo otro silano.

Preferentemente, la etapa c) se interrumpe mientras que subsisten todavía grupos silanol.

10 Además según una particularidad opcional de la invención, al menos un silano añadido en la etapa e) es un silano funcionalizado que incluye por ejemplo una función amina o clorada. La presencia de grupos que funcionalizan, por ejemplo NH₂, proporciona precursores a la formación de enlaces covalentes que se pueden fijar a otros compuestos, elegidos en función de las características suplementarias de asociación o de fijación que se buscan para las microcápsulas producidos, por ejemplo para obtener un enlace con las funciones hidroxil presentes en la celulosa del algodón y así obtener una fijación de las cápsulas al tejido.

Preparación de las microcápsulas

La invención propone la preparación de microcápsulas que contiene compuestos que pueden presentar propiedades lipófilas o hidrófilas en las que la doble membrana de polisiloxano les permite ser más estancas que en el estado de la técnica. Esta membrana es bastante estanca para ser utilizada para encapsular los compuestos volátiles. El desarrollo de la invención incluye también la puesta a punto de un procedimiento para poder comparar la estanqueidad de las microcápsulas entre distintos procedimientos de preparación.

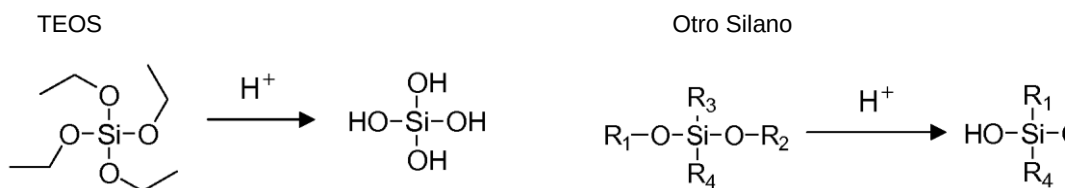
Se fabricaron algunas microcápsulas según la invención, que contienen una preparación a base de una fase aceitosa, un aceite de girasol, que contiene un compuesto volátil, el limoneno, y un compuesto no volátil, el salicilato de bencilo. El procedimiento según la invención se desarrolló a partir del procedimiento de encapsulación descrito en la patente EP 2.080.552, y el protocolo de fabricación sólo se describe aquí en sus diferencias.

Esta encapsulación según la invención utiliza una fase acuosa ácida, con un pH entre 2,5 y 4,5, y por ejemplo 3, obtenido por uno o varios ácidos débiles, y preferentemente una mezcla de ácido acético y de ácido fórmico, y que se calienta entre 40°C y 70°C, y preferentemente a 50°C.

A esta fase acuosa se añaden tensioactivos, incluidos al menos un catiónico, por ejemplo derivados de celulosa tal como, por ejemplo, un derivado catiónico del hidroxietilcelulosa. Se añade a continuación una fase aceitosa, compuesto de aceite de girasol, de salicilato de bencilo y de limoneno.

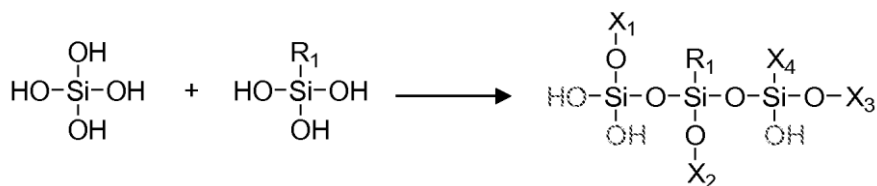
Bajo fuerte agitación, se forma una emulsión aceite en agua incluyendo pequeñas gotas aceitosas que contienen los productos que se deben encapsular.

Se añade entonces tetraetoxisilano (TEOS) y otro silano, por ejemplo dimetildietoxisilano, feniltrietoxisilano, o metiltrietoxisilano (MTES). La presencia de ácido va a hidrolizar los silanos que van a formar silanoles y a emigrar al interface agua/aceite alrededor de las pequeñas gotas, con por ejemplo las reacciones:



Se efectúa entonces un aumento del pH con la ayuda de una base hasta un valor situado entre 4,5 y 6 y preferentemente 5,5, por ejemplo amoníaco o sosa, o dietanolamina, o etanolamina. Este aumento del pH va a permitir el inicio de la condensación y de formar así una primera membrana alrededor de las pequeñas gotas que contienen el producto (o los productos) a encapsular. Se ajusta la duración de esta condensación para que grupos silanol (Si-OH) siguen estando presentes en la superficie de la membrana formada, en un valor situado entre 20 y 40 minutos, y preferentemente alrededor de 30 minutos.

Se obtienen así una condensación parcial y una formación de una membrana, con por ejemplo la reacción siguiente con un silano trihidroxilado:



con:

$\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ = cadenas poliméricas sililadas o H; y

X_4 = cadenas poliméricas sililadas, H o R_1 .

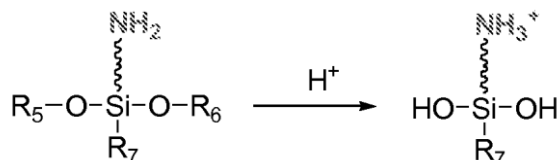
El pH entonces a continuación se vuelve a bajar entre 2,5 y 4,5, y preferentemente en los alrededores de 3,80, durante una duración de al menos 5 minutos, y preferentemente aproximadamente de 10 minutos, por ejemplo con la ayuda de uno o varios ácidos débiles, y preferentemente una mezcla de ácido fórmico y de ácido acético. Esta acidificación detiene la condensación y crea las condiciones para una nueva hidrólisis.

En un primer modo de realización, se añade entonces un silano. De manera opcional, se puede tratar de un silano prehidrolizado, lo que permite completar la acción de hidrólisis del medio ácido. Esto permite también obtener grupos NH_3^+ además de los grupos hidroxil en el caso de una funcionarización por grupos amina. En el caso en que se busca una membrana funcionalizada, se eligen un silano funcionalizado entre éstos indicados anteriormente, por

ejemplo un aminosilano o un silano clorado, cuyos grupos funcionalizantes (por ejemplo NH_2) van a favorecer la formación posterior de enlaces covalentes.

Por ejemplo, experimentaciones, que dieron buenos resultados, realizadas con un silano no funcionalizado para la etapa b) (para la primera membrana) y un silano funcionalizado para la etapa e) (para la segunda membrana).

- 5 A título de ejemplo, el prehidrolizado del aminosilano incluye la reacción:

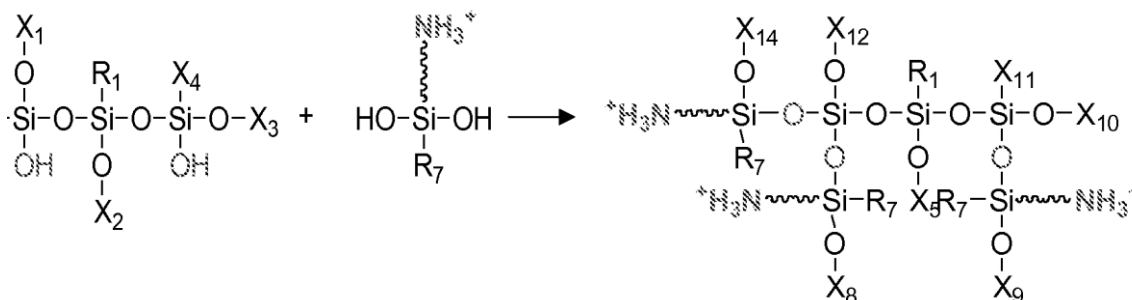


Con R_5 , R_6 y R_7 descritos como anteriormente para R_1 , R_2 y R_3 .

Observación: R_7 , que puede ser un grupo éter, puede también ser hidrolizado.

- 10 En un segundo modo de realización que da también buenos resultados de estanqueidad, se efectúa la etapa e) de aumento del pH sin añadir silano o añadiendo el mismo silano que en la etapa b)

En los dos modos de realización, el pH se aumentó a continuación en un valor comprendido entre 4,5 y 7, y preferentemente aproximadamente de 5,5, con la ayuda de una base, por ejemplo amoníaco o sosa, o dietanolamina, o etanolamina. La condensación se realiza entre los grupos silanol también presentes de la primera membrana y los del silano (o aminosilano) posiblemente añadido, con por ejemplo la siguiente reacción:



- 15 Con:
- X_5 a X_{14} = cadena polimérica sililada o H;
- O X_{11} = cadena polimérica sililada, H o R_1 .
- 20 Si R_7 se hidroliza, el grupo hidroxil obtenido puede entonces dar también lugar a una cadena polimérica durante la condensación, lo que da posibilidades suplementarias de elección de estructura.
- Se forma así una membrana estanca alrededor de las pequeñas gotas que contienen el o los producto(s) a encapsular, que también se funcionaliza en el caso de un aminosilano.
- Al final, se obtiene un "slurry", es decir, una suspensión de microcápsulas en una fase acuosa. Esta suspensión se puede por ejemplo transformar según procedimientos conocidos para proporcionar un polvo de microcápsulas, forma para la cual el procedimiento según la invención es especialmente eficaz.
- 25

Ensayos de estanqueidad

Las microcápsulas preparadas tal como se describe más arriba se ensayaron entonces para comprobar su estanqueidad, según el método siguiente.

Estas microcápsulas preparadas contienen, en el seno de su fase de aceite de girasol:

- 30 - un compuesto químico puro lipófilo y volátil: (R)-limoneno, y
- un compuesto químico puro lipófilo y no volátil: el salicilato de bencilo.

Para evaluar la porosidad de las microcápsulas, se ponen algunas muestras de slurries (suspensiones) a calentar a distintas temperaturas y durante distintas duraciones, y se realiza una dosificación por GCMS basada sobre las superficies de los picos del limoneno y de salicilato de bencilo para conocer las cantidades de estos dos cuerpos

presentes en las cápsulas.

A un momento T_0 , para un lote determinado de microcápsulas, se mide el cociente de las cantidades de compuestos volátil y no volátil para obtener el cociente:

$$X = \frac{\text{Cantidad de volátil}}{\text{Cantidad de no volátil}}$$

- 5 Este lote de microcápsulas se lleva al horno, a una temperatura por ejemplo de 80°C y/o 120°C o entre los dos, o incluso hasta 160°C.

Después de su paso por el horno, se mide de nuevo el cociente de las cantidades de compuestos volátil y no volátil, para obtener el cociente:

$$Y = \frac{\text{Cantidad de volátil}}{\text{Cantidad de no volátil}}$$

- 10 La relación entre los cocientes X y Y , es decir, antes y después del paso por el horno, da un valor que indica la porosidad de las cápsulas.

La relación $Y/X = 100\%$ indica que las cápsulas están bien estancas. Un valor más pequeño que 100% indica que una parte de los compuestos volátiles se escapa, y en consecuencia que las cápsulas son porosas. Cuanto más porosas son las cápsulas, más pequeño es el resultado de la relación entre Y/X .

- 15 Las relaciones Y/X se determinan para distintos tiempos T de calentamiento para distintas microcápsulas.

Al trasladar $Y/X = f(T)$ para cada slurry, se obtienen curvas comparativas de la porosidad.

Es así posible evaluar la estanqueidad de las cápsulas obtenidas por distintos protocolos.

La FIGURA 1 ilustra así resultados de ensayos de porosidad comparada, según la duración del calentamiento, entre:

- 20 - por una parte cápsulas de membrana simple obtenidas según el estado de la técnica anterior tal como se describe en el documento EP 2.080.552, representadas por la curva descendente con rombos, y
- por otra parte cápsulas de membrana doble realizadas según la invención con un aminosilano, representadas por la curva estable con cuadrados.

Esta curva se traza a partir de los siguientes resultados:

Duración	Membrana simple según el estado de la técnica anterior	Membrana doble según la invención
0 minutos	100%	100%
30 minutos	90%	97%
60 minutos	51%	95%
90 minutos	45%	96%

- 25 Se ve que la membrana doble según la invención permite obtener una mucho mejor estanqueidad, en particular a 60 minutos y 90 minutos.

De la misma forma, la tabla siguiente presenta los resultados de los mismos ensayos de porosidad comparada realizadas para microcápsulas de membrana simple según la invención, tal como se describe más arriba para el segundo modo de realización:

Duración	Membrana simple según la invención - ensayo 1	Membrana simple según la invención - ensayo 2
0 minutos	100%	100%
30 minutos	88%	92%
60 minutos	79%	99%
90 minutos	84%	96%

Con respecto a las microcápsulas de membrana simple según el estado de la técnica anterior (resultados en la tabla anterior), se ve que el procedimiento según la invención permite una mejora no desdeñable incluso en el modo de realización de membrana simple.

5 Se ve así que el procedimiento según la invención permite obtener una verdadera estanqueidad, incluso de duraciones en que las cápsulas según el estado de la técnica anterior pierden 55% de los compuestos volátiles que contienen. Eso representa una ventaja muy importante, por ejemplo para mejorar la duración de vida o de caducidad de numerosos productos tales como por ejemplo del “tejidos inteligentes o funcionales” o de las industrias textiles de componente cosmético, y esto en situaciones medioambientales variadas.

10 Esta técnica permitió así validar las mejoras de la estanqueidad aportadas por el procedimiento de encapsulación según la invención.

Por supuesto, la invención no se limita a los ejemplos que se acaban de describir y numerosas adaptaciones se pueden aportar a estos ejemplos sin salir del marco de la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de encapsulación de uno o varios productos que pueden presentar propiedades lipófilas o hidrófilas en una membrana polisiloxano, que incluye las siguientes etapas:

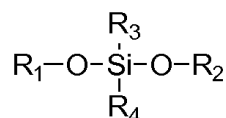
- 5 a) - formación de pequeñas gotas por una emulsión entre una fase aceitosa que contiene el producto que se debe encapsular y una fase acuosa ácida calentada entre 40°C y 70°C, y en presencia de agentes tensioactivos;
- b) - adición e hidrólisis de al menos un silano para obtener un silanol;
- c) - aumento del pH para obtener un principio de condensación del silanol para formar una primera membrana alrededor de las pequeñas gotas del producto que se debe encapsular;
- d) - reducción del pH;

- 10 e) - aumento del pH para obtener una nueva o mejor condensación de silanol alrededor de las pequeñas gotas del producto que se debe encapsular.

2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la etapa e) incluye por otro lado una adición de al menos un silano.

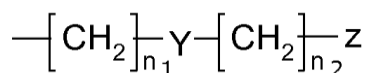
- 15 3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos un silano añadido durante la etapa e) es un diferente del o de los silanos añadidos en la etapa b), que forma así alrededor de las pequeñas gotas del producto que se debe encapsular una segunda membrana durante la nueva condensación de silanol durante la etapa e).

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos un silano añadido en la etapa b), o en la etapa e), o en las dos, es un silano del tipo:



- 20 en la cual los cuatro grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 puede ser diferentes unos de otros o idénticos entre sí, total o parcialmente;

y en que, dichas grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se eligen entre: alquil, aril, alquilaril, alquilamina, hidroxil, éter, éster, ácido, Cl, Br, I, F, o un grupo etoxi posiblemente hidrolizado para R_4 , o un grupo del tipo:



- 25 con:

- $n_1 = 0$ a 8 y $n_2 = 0$ a 10; y
 - Y se elige entre: O, NH, S, Si, NR' ; y
 - Z se elige entre: CH_3 , NH_2 , SA, Cl, Br, I, Cl, grupo glicosídico, hidroxil, ácido, éter, éster, amida, $NH-R'$, $NR'-R''$
- 30

y en que:

- R' se elige entre alquil, aril, alquilaril, alquilamina, éter, éster, cetona, ramificado ciclo, y
- R'' se elige entre: alquil, aril, alquilaril, alquilamina.

- 35 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque uno o varios de los silanos utilizados en la etapa b), o en la etapa e), o los dos, se elige(n) entre los siguientes cuerpos:

- 40 (3-(Trimetoxisilil)-propil)-dietilenotriamina, (3-cloropropil)-triethoxisilano, 1-[3-(trimetoxisilil)]-propilurea, 3-[2-(2-Aminoetilamino)-etilamino]-propil-trimethoxisilano, 3-aminopropil-dietoxi-metilsilano, 3-Aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-Aminopropiltrimethoxisilano, 3-Glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-Mercaptopropiltrimethoxisilano, 3-Metacriloxipropiltrimethoxisilano, Aminopropilmetildietoxisilano, Bis-(3-triethoxisililpropil)-amina, dietoxidimetilsilano, metiltriethoxisilano (MTES), Metiltrimethoxisilano, N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimethoxisilano, Feniltriethoxisilano, Propiltrimethoxisilano, Tetraethoxisilano, tetraetilortosilicato (TEOS), Tetrametilortosilicato, triethoxi (octil) silano, Tris [3- (trimethoxisilil) - propil] isocianurato, Viniltriethoxisilano,

Viniltrimetoxisilano.

- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa b) incluye la adición de TEOS y de al menos un segundo silano.
- 5 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa e) al menos un silano añadido es un silano funcionalizado que incluye una función amina o clorada.
- 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el silano añadido a la etapa e) es prehidrolizado.
- 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa a) incluye las subetapas siguientes:
 - 10 a1) - calentamiento entre 40°C y 70°C y preferentemente a 50°C de una fase acuosa ácida;
 - a2) - adición de agente tensioactivo;
 - a3) - adición de una fase aceitosa que incluye el producto que se debe encapsular;
 - a4) - agitación para formar una emulsión aceite en agua.
- 15 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa a) la fase acuosa presenta un pH entre 2,5 y 4,5, y, en particular, de 3.
- 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa c), el pH se aumenta en 2 a 3 hasta un valor que va de 4,5 a 6 y, en particular, de 5,5.
- 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa c) se interrumpe mientras que subsiste también grupos silanol.
- 20 13.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa d), el pH se desciende hasta un valor que va de 2,5 a 4,5, y, en particular, a 3,8.
- 14.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa e), el pH se aumenta hasta un valor que va de 4,5 a 7, y, en particular, de 5,5.
- 25 15.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa a) o en la etapa d) o en las dos la acidificación se obtiene con la ayuda de ácido acético o de ácido fórmico o de los dos.
- 16.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa c) o en la etapa e) el pH es aumentado por adición de al menos una base, por ejemplo de amoníaco, o de sosa, o de dietanolamina, o de etanolamina.
- 30 17.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los tensioactivos incluyen un derivado de celulosa.

Fig.1

