

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 852**

51 Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)

B01J 13/22 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2014 PCT/FR2014/053165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15104469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014 E 14827800 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 3092069**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de microcápsulas de doble pared, microcápsulas preparadas mediante este procedimiento y su utilización**

30 Prioridad:

10.01.2014 FR 1450166

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

11.12.2017

73 Titular/es:

**MICROCAPSULES TECHNOLOGIES (100.0%)
4 route de Chatillon
45390 Puiseaux, FR**

72 Inventor/es:

HABAR, GÉRARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 645 852 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 doble pared, microcápsulas preparadas mediante este procedimiento y su utilización

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de microcápsulas con depósito, a las microcápsulas así realizadas y a su utilización en formulaciones tales como detergentes.

10 Las microcápsulas, denominadas microcápsulas con depósito (o también denominadas microcápsulas core/Shell) son unas microcápsulas del tipo que contiene un principio activo en una envoltura a base de polímero.

Los procedimientos de fabricación de estas microcápsulas, y por lo tanto de incorporación del principio activo en un polímero comprenden las etapas que consisten en:

15 - dispersar al menos un principio activo lipófilo, respectivamente hidrófilo, en una fase continua acuosa o una fase continua orgánica, a fin de formar una emulsión o una dispersión de gotitas respectivamente de tipo aceite en agua o agua en aceite,

20 - polimerizar *in situ* un precursor del polímero en la periferia de dichas gotitas para formar la pared de envoltura de las microcápsulas, encerrando el principio activo.

Estado de la técnica

25 La mayoría de los procedimientos de encapsulación utilizados industrialmente en la actualidad se refieren a procedimientos que implican la polimerización de monómeros o de prepolímeros orgánicos aminados en presencia de aldehído(s). Los procedimientos tales como los descritos en particular en las patentes US 4,406,816 de BASF, US 4,824,823 de KOEHLER, o US 4,396,670 de WIGGINS TAEPE utilizan unas resinas de melamina/formol que conducen a microcápsulas que son estancas pero que no resisten en presencia de detergentes.

30 Otro inconveniente de estas microcápsulas es su contenido elevado en formaldehído residual, a pesar de los diversos tratamientos elaborados para disminuir el porcentaje, tales como los tratamientos explicados en los documentos EP 1797947 o US 7,968,510.

35 Para disminuir el contenido en formaldehído residual, se han presentado diversos copolímeros, tales como los descritos en la solicitud de patente US 2010/0009893.

40 Finalmente, se han descrito unas resinas aminadas fabricadas sin formaldehído destinadas a la encapsulación, como en las solicitudes de patentes US 2010/0247941 o WO/2011/161618, sin que la resistencia a los tensioactivos se haya mejorado.

Han sido propuestos otros procedimientos que utilizan unos monómeros de tipo silicatos o silicona, en particular en la patente FR 2937248, para realizar la envoltura de las microcápsulas. Sin embargo, estas microcápsulas son difíciles y costosas de fabricar y no ofrecen una resistencia satisfactoria a los tensioactivos.

45 El principal inconveniente del conjunto de estas microcápsulas de la técnica anterior es un defecto de estanqueidad de la envoltura de polímero, en particular cuando las microcápsulas se ponen en presencia de agentes tensioactivos, en particular en formulaciones tales como detergentes para ropa, champús, o los detergentes, por ejemplo. En efecto, los tensioactivos son conocidos por ser unos "microcapsules killers", ya que extraen los constituyentes que se encuentran en el interior de las microcápsulas y los liberan.

50 Se han elaborado unos procedimientos de encapsulación multicapas a partir de monómeros o de pre-polímeros orgánicos aminados, para reforzar la estanqueidad de la envoltura, pero estos procedimientos deben efectuarse en varias etapas, y no resuelven, en particular, la cuestión de la estanqueidad en presencia de tensioactivos.

55 Un primer objetivo de la invención es proponer un procedimiento de fabricación de microcápsulas con depósito que permiten incorporar un activo, en una envoltura de polímero que presenta una mejor estanqueidad a los tensioactivos que las microcápsulas de la técnica anterior.

60 Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento de fabricación de microcápsulas con depósito que presentan un bajo contenido en aldehído(s) residuales.

Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento de incorporación de principio activo de tipo perfume en una suspensión o dispersión de microcápsulas con depósito destinadas a utilizarse en formulaciones que contienen agentes tensioactivos.

65 Resumen de la invención:

Estos objetivos se alcanzan mediante el procedimiento según la presente invención, que se refiere a un procedimiento de fabricación de microcápsulas con depósito (en suspensión acuosa), del tipo que contiene un principio activo en una envoltura a base de polímero que comprende las etapas que consisten en:

(i) dispersar al menos un principio activo lipófilo en una fase continua acuosa, a fin de formar una emulsión o una dispersión de gotitas de tipo aceite en agua,

(ii) polimerizar *in situ* al menos un precursor del polímero en la periferia de dichas gotitas para formar la pared de la envoltura de las microcápsulas, conteniendo el principio activo,

caracterizado por que

la etapa de polimerización (ii) está precedida de la introducción en la fase lipófila de uno o varios compuestos A que llevan unos grupos alcoxisilanos y la introducción en la fase acuosa de monómeros orgánicos aminados B que comprenden al menos un grupo seleccionado entre los grupos melamina, urea, glicolurilo, benzoguanamina, o diciandiamida y de uno o varios aldehídos, y/o de sus pre-polímeros,

estando después los compuestos A y B, preferentemente de manera simultánea, hidrolizados y condensados respectivamente en medio ácido en un polímero de silicona y un polímero orgánico aminado, enlazados entre sí por unos enlaces polares, hidrógeno o covalentes, que comprende la pared de la envoltura de las microcápsulas.

Los polímeros de silicona y los polímeros orgánicos aminados son conocidos por ser incompatibles, y ningún procedimiento de la técnica anterior de encapsulación multicapa combina estos dos tipos de polímeros. De manera sorprendente, el procedimiento según la presente invención permite no solamente utilizar juntos unos polímeros incompatibles, sino además polimerizarlos simultáneamente o casi simultáneamente si se introducen los compuestos B con un ligero retraso para dar un poco de avance a la formación del polímero de silicona. Este procedimiento, simple, permite así encapsular fácilmente un activo lipófilo en una envoltura de material compuesto de doble pared: una pared de polímero de silicona rodeada de una pared de polímero orgánico aminado.

Descripción de la invención

Tales estructuras de encapsulación combinan entonces las propiedades de las membranas de silicona a las de las membranas orgánicas y conducen a un efecto barrera mucho más importante que el efecto proporcionado por cada una de ellas, efecto barrera que coge toda su importancia cuando las microcápsulas se utilizan, en particular, en presencia de agentes químicos tales como los tensioactivos.

El interés del procedimiento según la presente invención es también disminuir el contenido final en aldehído debido a la constitución de la envoltura de polímero, a saber que el polímero aminado representa sólo una parte de la envoltura de las microcápsulas.

En efecto, se destaca que el porcentaje de formaldehído residual, comparado con el de una encapsulación clásica por polimerización de resina de melamina(formaldehído o urea/formaldehído, se reduce considerablemente debido a la cantidad menor de resina de melamina formaldehído o urea formaldehído utilizada, ya que una parte se sustituye por un polímero de silicona, pero también porque la resina de silicona no retiene el formaldehído. Esto es una gran ventaja de este tipo de microcápsulas en un gran número de aplicaciones, comparado con las microcápsulas de melamina de utilización habitual.

Además, la utilización de dos polímeros diferentes para realizar dicha envoltura de las microcápsulas permite, haciendo variar sus proporciones respectivas, elaborar unas microcápsulas a medida, adaptadas lo mejor posible a su entorno final, y también opcionalmente asegurar al conjunto de la estructura buenos rendimientos mecánicos mediante reacciones químicas que unen los dos tipos de polímeros.

El procedimiento de la invención presenta también la ventaja de la fabricación de microcápsulas con "depósito" a partir de monómeros baratos ampliamente disponibles que son los precursores del polímero de tipo silicona, utilizando al mismo tiempo una técnica de encapsulación general por otra parte ya conocida por el experto en la técnica para el polímero orgánico aminado.

Preferentemente, los dos polímeros de silicona y orgánico aminado están formados simultáneamente por catálisis ácida a un pH comprendido entre 2 y 6.

En efecto, la adición de un ácido cataliza no sólo la polimerización de la resina aminada, sino también la hidrólisis de los grupos SiOR en SiOH así como su subsiguiente reacción en $2 \text{SiOH} \rightarrow \text{Si-OSi} + \text{H}_2\text{O}$. Extrañamente, y esto es una de las claves de esta invención, se ha constatado que los ácidos habitualmente utilizados para la polimerización de las resinas aminadas, tales como el ácido fórmico, clorhídrico, sulfúrico, nítrico, sulfónico, eran también susceptibles de polimerizar simultáneamente el polímero de silicona en las condiciones de pH entre 2 y 6 y a una

temperatura adecuada, a fin de permitir la hidrólisis de los grupos Si-O-R antes de que la membrana orgánica se vuelva demasiado impermeable al agua.

5 De manera ventajosa, los dos polímeros de silicona y orgánico aminado se forman simultáneamente por catálisis ácida a un pH situado entre 3 y 5, por adición en la emulsión o dispersión de aceite en agua de al menos un ácido que comprende el ácido nítrico. Este ácido es, en efecto, un catalizador muy bueno de la hidrólisis y de la polimerización subsiguiente de los grupos siloxano, y además resulta compatible con la polimerización de las resinas aminadas.

10 Según un modo de realización preferido de la invención, el pre-polímero orgánico aminado es una resina de melamina-formaldehído y/o urea-formaldehído. Este tipo de pre-polímero tiene la ventaja de estar fácilmente disponible industrialmente y ser barato, y su polimerización está bien descrita y es conocida por el experto en la técnica. Por el contrario, la presencia de formaldehído puede resultar prohibitiva en muchas aplicaciones. En estas aplicaciones se prefiere entonces, para fabricar el polímero orgánico aminado, utilizar un aldehído diferente del formaldehído, a saber un aldehído ventajosamente seleccionado entre el acetaldehído, el glicoxal, el glutaraldehído, o una mezcla de éstos, y/o uno o varios acetales de estos aldehídos.

15 La melamina y/o la urea se pueden también utilizar preferiblemente con estos aldehídos diferentes del formaldehído, pero es también posible, por razones de cinética de reacción o de rendimiento final, sustituirlos total o parcialmente por otra molécula aminada conocida tal como el glicolurilo y/o la benzoguanamina y/o la diciandiamida, por ejemplo, para reaccionar con los aldehídos y dar lugar a polímeros que poseen buenos rendimientos.

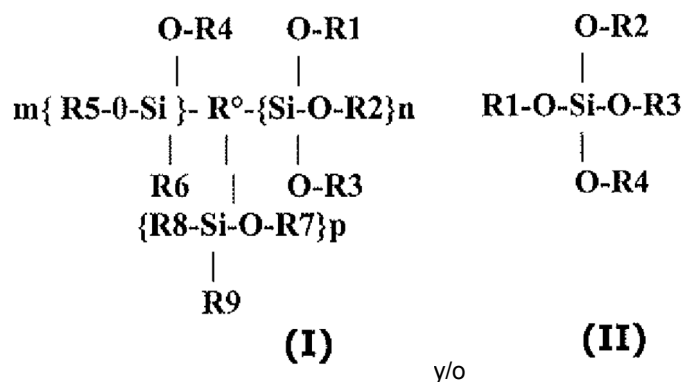
20 La resina aminada sin formaldehído se puede también preparar a partir de monoacetales o diacetales de estos mismos aldehídos, o de la mezcla de aldehídos y acetales, puede ser esterificada, reticulada por unos polímeros que llevan unos grupos hidroxilo, mercapto, ácido carboxílico, amina, amida, que sean aromáticas tales como los fenoles y sus derivados portadores de grupos ácido carboxílico o sulfónico, o alifático tales como las osas y los derivados celulósicos.

25 La sustitución de las resinas de melamina/formaldehído o urea/formaldehído por una resina sin formaldehído es más simple de realizar en el procedimiento según la presente invención que en el caso de una polimerización *in situ* de una resina aminada sola debido a que la estructura de la microcápsula reposa en parte sobre el polímero de tipo silicona y a que el polímero aminado puede representar sólo una baja parte de la pared de la microcápsula. En estas condiciones, no es necesario realizar un pre-polímero con los aldehídos y las moléculas aminadas, como es el caso en las técnicas descritas anteriormente, pero es posible sintetizar el polímero orgánico aminado directamente en la fase acuosa introduciendo separadamente los aldehídos o sus acetales y las moléculas aminadas mencionadas anteriormente, tales como la melamina, la urea, etc., lo que es una ventaja económica muy interesante ya que suprime una etapa en la realización del procedimiento.

30 En una variante, el polímero orgánico aminado se puede copolimerizar con unos monómeros hidroxilados alifáticos o aromáticos y/o unos aldehídos aromáticos, lo que puede resultar juicioso para aumentar aún más la estanqueidad de las microcápsulas y su resistencia frente a los tensioactivos.

35 Preferentemente, el o los compuestos A que llevan unas funciones alcoxisilanos se seleccionan entre los compuestos de fórmula (I) o (II) siguientes:

45



en las que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, son unos radicales alquilo, lineales o cíclicos, sustituidos o no,

50 R° es una molécula orgánica y/o silicona.

Los grupos entre {} están enlazados a R° por un átomo de silicio y están presentes m, n o p veces, y pudiendo m, n, p ser nulos individualmente, pero siendo la suma m+n+p al menos igual a 1.

A título de ejemplos, los monómeros o pre-polímeros (I) utilizables para sintetizar el polímero de silicona se pueden seleccionar de la lista no limitativa siguiente:

- 5 - unos monómeros o pre-polímeros de trialcoxisilano R-Si (OR')₃ en la que R representa un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no tales como, por ejemplo, los radicales, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, hexilo tal como el n-hexilo, heptilo tal como el n-heptilo, octilo tal como el n-octilo o isooctilo, 2,2,4-trimetilpentilo, nonilo, decilo, dodecilo u octadecilo;
- 10 - R puede también ser un radical cíclico, cicloalquilo tal como el ciclopentilo, el ciclohexilo, el cicloheptilo y el metilciclohexilo, también un radical arilo tal como el fenilo, el naftilo, el antrilo y el fenantrilo, o un radical alquarilo, tal como los o-, m- o p-tolilo, xililo y etilfenilo, o también un radical aralquilo tales como los bencilo, alfa- y beta-feniletilo;
- 15 - R puede también ser halogenado tal como por ejemplo los 3,3,3-trifluoro-n-propilo, 2,2,2,2',2',2'-hexafluoroisopropilo, heptafluoroisopropilo, o-, m- o p-clorofenilo;
- R puede ser un radical insaturado tal como los radicales vinilo, 5-hexenilo, 2,4-divinilciclohexiletilo, 2-propenilo, alilo, 3-butenilo, 4-pentenilo, etinilo, propargilo y 2-propinilo;
- 20 - R puede también llevar unos grupos reactivos susceptibles de reaccionar con el polímero orgánico, tal como los grupos NH, OH, COOH, epóxido, urea o SH.

A continuación, se citan a título de ejemplos no limitativos algunos monómeros interesantes, entre los cuales:

- 25 - los silanos clorados tal como el cloropropil metil dimetoxisilano,
- los silanos portadores de grupos isocianatos tal como el isocianato propiltriethoxisilano,
- 30 - los epóxidos tal como el glicidoxi propiltrimetoxi o trietoxi silano, el glicidoxi propilmetildietoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxi o trietoxi silano,
- los silanos acrílicos: el acriloxi propil trimetoxisilano, el metacriloxi propil trimetoxisilano, el gamma-metacriloxi propilmetil dimetoxi- o dietoxisilano,
- 35 - los silanos portadores de grupos tioles o de átomos de azufre: el mercaptopropilmetil dimetoxisilano, el Bis-{3-(triethoxisilil)propil}polisulfuro, el Bis-{3-(triethoxisilil)propil}disulfuro, el 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano,
- las silanos aminados: 3-aminopropiltriethoxi- o metoxi- silano, N-(nbutil)-3-aminopropil trimetoxi- o etoxi- silano, N-aminoetil-3-aminopropilmetil dimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropil trimetoxi- o trietoxi- silano, 3-aminopropilmetil dietoxisilano, N-fenilaminopropil trimetoxisilano, 2-aminoetilaminopropil trimetoxisilano, 2-aminoetilaminopropilmetil dimetoxisilano, anilino-propil trimetoxisilano, gamma-[N-(beta-aminoetil)amino] propilmetil dimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutilmetil dimetoxisilano, Bis-(gamma-(trimetoxisilil)propil)amino, N-etil-gamma-aminoisobutil trimetoxisilano, 3-ureidopropil triethoxisilano, hexametildisilazano, alquilenóxido trimetoxisilano, Tris-{3-(trimetoxisilil)propil}isocianurato, Bis(trimetoxisilil)etano.
- 40
- 45 La elección es muy amplia, lo que hace esta tecnología muy maleable y polivalente y permite fabricar unas microcápsulas "a medida" que pueden adaptarse a su utilización final.

R' es, en general, un radical alquilo, preferiblemente de cadena corta, tales como los radicales metilo y etilo que presentan unas velocidades de reacción más elevadas, o también un radical portador de un átomo de oxígeno, por ejemplo seleccionado entre los radicales metoxietilo, etoxietilo, acetoxi u oximino, o un radical alquilo portador de un átomo de halógeno, siendo el cloro preferido.

55 Son también interesantes unos monómeros tales como los monoalcoxisilano o dialcoxisilano destinados a disminuir el grado de reticulación y así suavizar el polímero de silicona.

Por supuesto, es también posible e interesante, en función de las utilidades finales consideradas de las microcápsulas, utilizar en el procedimiento según la presente invención unos monómeros más complejos que los anteriormente citados, tales como:

- 60 - los tri alcoxi isocianuratos, los bis alcoxi silanos,
- unos aductos tales como los descritos en la patente francesa FR 2.913.887, los obtenidos haciendo reaccionar entre sí unos silanos portadores de grupos reactivos tal como el glicido (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano con un silano aminado como el 3-aminopropiltriethoxi silano, el glicido con un mercaptosilano, un mercapto silano con un isocianato propil triethoxisilano, el isocianato propil triethoxisilano con el 3-aminopropiltriethoxi silano, etc. Estos aductos presentan
- 65

la ventaja de ofrecer una proporción peso de polímero/peso de monómero más elevado que los siloxanos clásicos, lo que disminuye la cantidad de alcohol liberado y de agua consumida por unidad de peso de polímero de silicona formado. Esto es una ventaja, teniendo en cuenta el hecho de que la hidrólisis y la salida de alcohol que resulta de la polimerización de la silicona son interrumpidos por el polímero aminado en formación alrededor de las microcápsulas. Así, disminuyendo la cantidad de estos productos que migran a la interfaz aceite/agua, se aumenta la eficacia de las reacciones de polimerización del polímero de silicona y la velocidad de la reacción,

- unos compuestos obtenidos por reacción de una molécula hidrocarbonada que lleva unos grupos reactivos que reaccionan con los grupos reactivos presentes en la cadena carbonada del organosiloxano como, por ejemplo, los obtenidos por reacción de un epóxido orgánico con un silano aminado, o los obtenidos por reacción de un poliisocianato orgánico con MTMO (3-mercaptopropil trimetoxisilano), o los obtenidos por reacción de un poliol orgánico con glicol. Esta última categoría de molécula presenta la ventaja de ser más compatible con el polímero orgánico aminado.

En lo que se refiere a la naturaleza de la molécula de tipo silicato (II) que se puede utilizar sola o combinada con la estructura de silicona, los monómeros y pre-polímeros de tipo éster silícicos $\text{Si}(\text{OR}')_4$, (en los que R' posee el mismo significado que los grupos descritos anteriormente) dan también buenos resultados, en particular los polisilicatos de metilo y/o de etilo que son muy habituales y baratos, y tienen la particularidad de ser muy lipófilos y por lo tanto de no difundirse en la fase acuosa, incluso cuando están completamente hidrolizados.

Según un modo de realización ventajoso del procedimiento de la presente invención, el compuesto de fórmula (II) se selecciona por lo tanto entre el polisilicato de metilo, el polisilicato de etilo o una mezcla de éstos.

La lista anterior no es limitativa: puede también englobar los oligómeros de estos productos. Uno de los criterios importantes es que el compuesto que lleva los grupos alcoxisilano permanece líquido y al menos parcialmente soluble, o dispersable, en la fase lipófila, y preferentemente insoluble en la fase acuosa.

Se observa por lo tanto que las posibilidades son innumerables y permiten regular finalmente las propiedades de la membrana de la microcápsula, en particular su permeabilidad y su resistencia a los agentes químicos exteriores, tales como los compuestos tensioactivos.

En uno de los modos de realización más simple, se introduce bajo agitación en la fase lipófila, que contiene el activo, fase que se volverá la fase interna de las microcápsulas después de la dispersión en agua, los polímeros hidrolizables portadores de grupos Si-O-R, a saber polisilicato de etilo y opcionalmente una mezcla de metiltriethoxisilano y de silanos que poseen uno o más grupos susceptibles de reaccionar con la resina orgánica aminada utilizada. En el caso habitual de la utilización en la fase acuosa de una resina de melamina-formaldehído o urea-formaldehído, una parte de los silanos llevará útilmente sobre su parte no hidrolizable unos grupos tales como OH, SH (MTMO por ejemplo) epóxido (glicol por ejemplo) o urea (ureido propil trimetoxisilano por ejemplo). Se agita hasta que el medio de reacción sea homogéneo y transparente. El tipo de silano o de silicato y su proporción se elige evidentemente de manera que estos productos sean suficientemente solubles en la fase lipófila, a fin de obtener, en la medida de lo posible, pero esto no es imperativo, una solución transparente favorable para la edificación de las paredes de la microcápsula.

Esta fase lipófila así constituida, generalmente destinada a volverse la fase interna de las microcápsulas, se dispersa en el agua que contiene los polímeros y coloides protectores necesarios habituales que permiten la edificación del polímero de resina aminada. Llegado el caso, se puede introducir en la fase acuosa una parte de los silicatos o silano, entre otros, los susceptibles de reaccionar sobre la resina aminada. Cabe señalar que, de cualquier manera, la resina aminada reacciona al menos parcialmente sobre los grupos silanol si las condiciones son apropiadas.

Aquí también, de manera inesperada y extrañamente simple, la introducción de ácido provoca el depósito del polímero por polimerización del pre-polímero amina-aldehído, al mismo tiempo que tiene lugar la polimerización simultánea de la silicona en la interfaz en contacto con el agua. Todo esto pasa al principio, como si el polímero aminado en formación desempeñara el papel de coloide protector frente a la formación de las microcápsulas de pared de silicona, lo que es particularmente inesperado.

Las operaciones siguientes, tales como el enfriamiento, la subida en pH, el tratamiento que tiene como objetivo disminuir el porcentaje de formaldehído residual cuando está presente, la introducción de conservantes, espesantes, etc., son clásicas y por lo tanto bien conocidas por el experto en la técnica.

El polímero denominado de silicona y el polímero orgánico forman entonces la doble pared de material compuesto de la envoltura de la microcápsula en proporciones muy variables. Los efectos interesantes obtenidos, en particular sobre el porcentaje eventual de formaldehído residual, sobre la estanqueidad y sobre la resistencia los tensioactivos, se sitúan cuando el polímero de silicona representa ventajosamente del 5 al 95%, preferentemente del 10 al 90%, más preferentemente del 15 al 85%, del peso total de los polímeros que forman la pared de la microcápsula.

Alrededor de una proporción ponderal polímero de silicona/polímero aminado cercana a 10/90, se obtienen unas

microcápsulas de polímero aminado mejoradas por una delgada capa de silicona interior, y alrededor de una proporción ponderal polímero de silicona/polímero aminado cercana a 90/10 de las microcápsulas de silicona protegidas por una delgada capa de polímero aminado. Entre estos dos extremos se pueden fabricar toda una gama de microcápsulas adaptadas a su medio de utilización final.

5 Como es bien conocido por el experto en la técnica, la formación de la emulsión y el mantenimiento de su integridad durante la encapsulación está favorecido por la introducción de un polímero hidrosoluble en la fase continua acuosa, denominada coloide protector.

10 Se citan a título no limitativo de coloide protector los derivados de celulosas tales como los derivados hidroxietilcelulosa, carboxietilcelulosa y metilcelulosa, las polivinilpirrolidonas y los copolímeros de polivinilpirrolidona, los alcoholes polivinílicos más o menos hidrolizados, así como sus copolímeros, los polímeros de origen natural como la gelatina, la goma de xantana o la goma arábiga, los alginatos, pectinas, almidones y derivados, la caseína, así como unos polímeros ionizados tales como los polímeros y copolímeros de ácido acrílico o metacrílicos, los polímeros portadores de grupos ácido sulfónico o carboxílico, o de sus anhídridos o de grupos amina cationizados.

20 Como se ha indicado anteriormente, la polimerización simultánea de la silicona y de la resina aminada se cataliza a pH comprendido entre 2 y 6, preferiblemente entre 3 y 5. Diversos catalizadores metálicos u organometálicos se pueden utilizar para complementar la reacción de polimerización. Se pueden citar, de manera no limitativa, los compuestos que contienen estaño tales como el dilaurato o el diacetato de dibutilestaño, el octoato de estaño, las sales minerales de estaño, los compuestos de platino, de zinc, de circonio, de aluminio, de titanio, incluyendo los titanatos y los fluoruros.

25 Estos compuestos permiten disminuir de manera significativa el porcentaje de alcoxi o de silanol residuales, lo que puede, para ciertas aplicaciones, ser muy interesante y permitir evitar las reacciones de reversión.

30 La temperatura de inicio depende del ingrediente a encapsular, pero está sobre todo impuesta por la polimerización del polímero orgánico. Se puede considerar entre 15°C y 55°C, preferentemente entre 20°C y 50°C.

Para terminar la polimerización, la temperatura se eleva frecuentemente de manera gradual hasta un valor situado entre 60 y 90°C, valores que son sólo indicativos ya que los intervalos óptimos de temperatura dependen mucho del activo que se encapsula.

35 La salida del alcohol formado durante la hidrólisis de los grupos alcoxisilanos se ve favorecida por una temperatura final elevada, esto es aún más necesario cuando el polímero orgánico aminado hace barrera y por lo tanto frena esta salida, lo que extiende el mantenimiento a alta temperatura cuando se compara esta tecnología con la encapsulación simple por resina de melamina/formol por ejemplo. Las pérdidas de materias volátiles se compensan generalmente, si fuese necesario, por unas aportaciones en agua durante la encapsulación.

40 Al final de la operación, el medio de reacción se lleva preferentemente de nuevo a la temperatura ambiente en la que las microcápsulas pueden conservarse y utilizarse tal cual, en la suspensión acuosa. En realidad, los medios y condiciones de utilización de las microcápsulas hacen que sea frecuentemente preferible aumentar el pH a unos valores situados entre 5 y 8 aproximadamente con sosa, potasa, aminas o cualquier otro medio conocido por el experto en la técnica.

45 Las microcápsulas obtenidas por el procedimiento según la invención se pueden secar después, separadamente o con otros ingredientes, en una torre de atomización, sobre lecho fluidizado, por criosecado, o mediante cualquier otro medio para utilizarse en composiciones secas.

50 Los activos lipófilos que se pueden encapsular según la invención descrita son muy numerosos, siendo la única limitación que soporten las condiciones de temperatura y de pH impuestas durante las operaciones de encapsulación y que sean compatibles con los alcoxisilanos o los silicatos.

55 Los compuestos de interés son los habitualmente comercializados encapsulados por otras técnicas de la técnica anterior.

60 Se citarán entre los activos interesantes a encapsular, en particular los ácidos y alcoholes grasos, los disolventes orgánicos, los hidrocarburos, los ésteres, los fluidos y gomas de silicona, los aceites vegetales y extractos vegetales, en particular los productos conocidos por su interés cosmético, como los aceites vegetales y los aceites esenciales, los colorantes reactivos o no reactivos, así como las dispersiones de pigmentos, los filtros UV, las vitaminas y moléculas médicamente activas, los perfumes y aromas, los insecticidas y repelentes, los catalizadores, los materiales de cambio de fase, los compuestos fenólicos, unos adhesivos y reactivos químicos, sin que esta lista sea limitativa.

65 La presente invención se refiere también a las microcápsulas preparadas mediante el procedimiento descrito

anteriormente, que comprende un polímero de silicona y un polímero orgánico aminado, enlazados entre sí por unos enlaces polares, hidrógeno o covalentes, que componen la pared de la envoltura de las microcápsulas, utilizadas en formulaciones que contienen tensioactivos, más particularmente las microcápsulas que contienen, como principio activo, una molécula aromática, tal como un perfume.

5 Las microcápsulas según la invención pueden ser semi-permeables o estancas. Esto se puede realizar por el experto en la materia jugando sobre las condiciones de polimerización de la pared, así como sobre las características dimensionales de las microcápsulas, tal como el diámetro y el grosor de la pared.

10 La proporción ponderal pared/contenedor de las microcápsulas puede variar en grandes proporciones, por ejemplo entre el 5 y el 50%, preferiblemente entre el 10 y el 30%, más preferiblemente entre el 15 y el 20%. Si esta proporción es demasiado baja, la pared es fina, porosa y presenta una fragilidad mecánica y química. Si la proporción que corresponde a la pared es demasiado elevada (por ejemplo, por encima del 50%) las microcápsulas son demasiado sólidas, y no pueden liberar ya el activo. Son además demasiado caras, ya que necesitan una cantidad importante de polímeros.

15 La dispersión final de las microcápsulas en el agua del medio de reacción contiene en general del 30 al 50% de activo contenido en el interior de las microcápsulas, puede diluirse o concentrarse por los medios habituales, o también secarse y estar disponible en forma de un polvo pulverulento (en este caso la concentración de activo puede alcanzar el 80% aproximadamente).

20 Las microcápsulas según la presente invención se pueden utilizar en todas las aplicaciones en las que se utilizan en la actualidad las microcápsulas fabricadas por las técnicas de la técnica anterior: por ejemplo, en la industria cosmética (en particular filtros UV, vitaminas, aceites insaturados, activos hidrófilos o lipófilos de cualquier categoría, colorantes, perfumes), en la industria papelera (calco de tipo NCR, papeles de seguridad, tejidos tales como pañuelos, toallitas húmedas, publicidades perfumadas, por ejemplo), en la industria textil (cosmeto-textil, perfumes, PCM), en la industria del cuero, en farmacia, en medicina, en la industria veterinaria, en el campo de los adhesivos, pinturas y revestimientos, así como en el campo de la construcción.

25 La presente invención se refiere así a la utilización de microcápsulas preparadas mediante el procedimiento descrito anteriormente, en particular en detergentes para la ropa líquidos, detergentes para la ropa en polvo, o detergentes domésticos e industriales, en suavizantes para textiles o también en champús, unos productos de acondicionamiento para el cabello, dentífricos, jabones líquidos, limpiadores corporales o lociones.

30 La invención se ilustrará ahora mediante los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplo 1: Microcápsulas que contienen un repelente contra los mosquitos

En un vaso de precipitado de 800 cm³ mantenido a 30°C, se introducen, bajo agitación:

- 40 - 300 g de agua de grifo,
- 48,6 g de Lupasol PA 140 (BASF) (acrilamida: coloide protector)
45 - 52,5 g de una resina de melamina formol (Luracoll SD BASF)

El agitador está equipado de una turbina defloculadora de 7 cm de diámetro. La velocidad de agitación se aumenta a 900 rpm. Después, se emulsiona una mezcla homogénea de 216 g de citronela de China y 24 g de polisilicato de etilo (TES 40 Wacker) en la mezcla acuosa anterior.

50 Se acidifica para polimerizar el conjunto por 11,1 g de ácido fórmico al 10% hasta un pH de aproximadamente 3,5.

Se mantiene la temperatura a 35°C durante 2h, periodo durante el cual la velocidad de agitación se ajusta a aproximadamente 1500 rpm a fin de obtener un diámetro medio de microcápsulas de 6 µm.

55 Después de la obtención de este diámetro, se reduce la velocidad a 1200 rpm, después se lleva la temperatura a 80°C durante 2h30 para efectuar la polimerización completa de las dos capas. La emulsión se enfría entonces a 30°C. El formaldehído se neutraliza por introducción lenta de amoníaco hasta pH 9,0.

60 Resultados: comparadas con las mismas microcápsulas realizadas sin polisilicato de etilo, estas microcápsulas esparcidas sobre un papel tienen un olor menos fuerte, lo que muestra una mejor estanqueidad, y sobre todo un porcentaje de formaldehído inferior.

Ejemplo 2: Microcápsulas que contienen un perfume mentolado

65 En un vaso de precipitado de 500 cm³ mantenido a 35°C se introducen bajo agitación:

ES 2 645 852 T3

- 110 g de agua de grifo
- 16 g de Lupasol PA 140 (BASF)
- 15 g de una resina de melamina formol (Cymel 373 de Cytex)

El agitador está equipado de una hélice de 5 palas rectas de 6 cm de diámetro.

Se aumenta la velocidad de agitación hasta 750 rpm después se emulsiona una mezcla homogénea de 86 g de perfume mentolado, de 5,6 g de polisilicato de etilo (TES 40 Wacker), de 2,8 g de metiltrietoxisilano y de 1,2 g de MTMO (mercapto propil trimetoxi silano) en la mezcla acuosa anterior.

Se acidifica para polimerizar el conjunto mediante 4,4 g de ácido fórmico al 10%, el pH es entonces de 3,5.

La temperatura se mantiene 35°C durante 2h30 después a 45°C durante 1h, periodo durante el cual la velocidad de agitación se ajusta a 1100 rpm a fin de obtener un diámetro medio de partículas de 15 µm, después se disminuye a 900 rpm. La temperatura del medio de reacción se lleva después a 80°C durante 3h para efectuar la polimerización completa de las 2 capas.

Se enfría entonces la emulsión a 30°C. El formaldehído se neutraliza por introducción lenta de amoníaco hasta pH 9,0.

Resultados: comparadas con las mismas microcápsulas realizadas sin adición de compuestos silanos y silicato en la fase lipófila que contiene el perfume, estas microcápsulas esparcidas en un papel tienen un olor menos fuerte, lo que demuestra una mejor estanqueidad, y sobre todo un porcentaje de formaldehído inferior.

Ejemplo 3: Microcápsulas que contienen un perfume

1) preparación del monómero de silicona A:

En un vaso de precipitado se mezcla, protegido del oxígeno y de la humedad (circulación de nitrógeno seco):

- 0,01 mol de ETTMP 700 (trimetilolpropan tri-3-mercapto-propionato etoxilado 700) vendido por Bruno Bock, es decir 7,08 g

- 0,025 mol de glimo (gamma-glicidoxi,trimetoxisilano), es decir 5,9 g.

Se mezcla el conjunto y se lleva durante 10h a 60°C, después se enfría hasta temperatura ambiente.

2) encapsulación

Se mezclan 111 g de perfume Blue Wave de expresiones perfumadas a fin de obtener una solución transparente con 6,0 g del monómero de silicona A preparado anteriormente y con 14,8 g de polisilicato de etilo TES 40 de Wacker. Esta mezcla constituirá la fase interna de las microcápsulas.

En un vaso de precipitado llevado a 30°C se introducen entonces 130 g de agua, 24 g de Lupasol PA140 de BASF (coloide protector) y 8,5 g de resina de melamina formol Beetle PT336 de BIP.

La fase interna preparada anteriormente se introduce y se emulsiona bajo agitación en la mezcla acuosa anterior, siendo la hélice de acero inoxidable de 6 cm de diámetro, llevada a 1200 rpm, se introduce entonces 1,22 g de ácido nítrico al 20% para obtener un pH del medio de reacción de 4,15.

La temperatura de 30°C se mantiene durante 2h, después se calienta durante 30 min a 40°C. Se introduce entonces 0,2 g de ácido clorhídrico al 20% después se deja durante 1h a 40°C.

Durante estas etapas, se disminuye la velocidad del agitador a 800 rpm cuando se alcanza el diámetro de 12 µm.

La temperatura se lleva entonces a 80°C durante 6h para terminar la polimerización simultánea de las dos capas de polímero. Se aumenta después el pH a 9,3 con amoníaco para disminuir el porcentaje de formol residual.

Las microcápsulas obtenidas tienen un tiempo de vida útil en los suavizantes textiles y los detergentes líquidos para ropa superior a 6 meses. El porcentaje de formaldehído residual es del orden de 100 ppm.

Ejemplo 4: Microcápsulas que contienen un perfume

1) preparación del monómero de silicona: igual que en el ejemplo 3

2) encapsulación:

5 Se mezclan 111 g de perfume «Blue wave de expresiones perfumadas» a fin de obtener una solución transparente con 5,0 g del monómero de silicona preparado anteriormente y con 14,8 g de polisilicato de etilo TES 40 de Wacker. Esta mezcla constituirá la fase lipófila interna de las microcápsulas.

10 En un vaso de precipitado llevado a 30°C se introducen 130 g de agua, 20,2 g de Lupasol PA140 de BASF (coloide protector), 7,8 g de resina de melamina/formol Beetle PT336 de BIP y 1,75 g de tereftalaldehído.

15 La fase lipófila preparada anteriormente se introduce y emulsiona bajo agitación en la mezcla acuosa anterior, la hélice de acero inoxidable de 6 cm de diámetro se lleva a 1200 rpm, se introduce entonces 1,15 g de ácido nítrico al 20% para obtener un pH del medio de reacción de 4,10.

La temperatura de 30°C se mantiene durante 2h, después el conjunto se calienta durante 30 min a 40°C.

20 Se introducen entonces 0,8 g de xilitol en polvo y 1 g de resina de melamina/formol Beetle PT336 de BIP, después se deja durante 1h30 a 40°C.

Durante estas etapas, se disminuye la velocidad del agitador a 800 rpm cuando se alcanza el diámetro de 12 µm.

25 La temperatura se lleva entonces a 80°C durante 6h para terminar la polimerización simultánea de las dos capas de polímeros. Después, se aumenta el pH a 9,3 con amoniaco para disminuir el porcentaje de formol residual.

Las microcápsulas obtenidas tienen un tiempo de vida útil, en los suavizantes textiles y los detergentes líquidos para ropa, superior a 10 meses. El porcentaje de formaldehído residual es del orden de 90 ppm.

Ejemplo 5: Microcápsulas sin formaldehído que contienen un perfume

30 1) preparación del pre-polímero de silicona:

En un vaso de precipitado, se mezcla, protegido del oxígeno y de la humedad (circulación de nitrógeno seco):

35 - 0,1 mol de HDMI (hexametileno diisocianato), es decir 16,8 g

- 0,2 mol de MTMO (gamma-mercaptopropil trimetoxisilano), es decir 39,8 g.

40 El conjunto se mezcla y se lleva durante 10h a 60°C, después se enfría hasta temperatura ambiente (20°C a 25°C).

2) Encapsulación

45 Se mezclan 111 g de perfume «Blue wave de expresiones perfumadas» a fin obtener una solución transparente con 8,5 g del pre-polímero de silicona preparado anteriormente en 1) y con 14,8 g de polisilicato de etilo TES 40 de Wacker. Esta mezcla constituirá la fase lipófila interna de las microcápsulas.

En un vaso de precipitado de 500 cm³ mantenido a 45°C se introducen bajo agitación:

50 - 130 g de agua de grifo

- 1 g de hidroxietilcelulosa (250M de Aqualon)

- 2 g de Lupasol PA 140 (BASF)

55 - 2,7 g de melanina en polvo

- 5,95 g de glioxal al 40%

60 - 1,16 g de glutaraldehído al 50%

- y 6 g de ácido nítrico al 20%.

65 El agitador está equipado de una hélice de 5 palas rectas de un diámetro de 6 cm. Se aumenta la velocidad de agitación hasta 1600 rpm, después la mezcla preparada anteriormente, a partir del perfume «Blue wave», se emulsiona en la mezcla acuosa anterior. El pH es entonces de 3,8.

La temperatura se mantiene 45°C durante 2h, después se lleva a 50°C durante 1h, periodo durante el cual la velocidad de agitación se ajusta a 1800 rpm a fin de obtener un diámetro medio de 10 µm, después se disminuye a 1300 rpm.

5 Se añaden entonces 0,5 g de Fixapret NF (BASF). La temperatura se mantiene 50°C durante 1h, después se lleva a 80°C durante 6h para efectuar la polimerización completa de las 2 capas de polímeros de la envoltura de las microcápsulas. La emulsión se enfría después a 30°C.

Después, se aumenta el pH a 7,0 lentamente con detergente de potasa.

10 Resultados: las microcápsulas obtenidas presentan unos rendimientos de estanqueidad comparables a las microcápsulas de melamina/formol estándar, pero presentan un índice de formaldehído de 0 ppm y una resistencia a los tensioactivos superior.

15 Ejemplo comparativo 6: rendimientos de las microcápsulas en un detergente líquido para ropa. El objetivo es incorporar unas microcápsulas a un detergente líquido para ropa (*Fabric washing liquid* HC 0097/12), y evaluar la permeabilidad de las microcápsulas en este medio líquido.

Descripción de las cápsulas probadas:

20 Se han probado cuatro tipos de microcápsulas con el mismo perfume "Blue":

S: Microcápsulas de silicona, preparada según el ejemplo 3 de la patente francesa FR 2937248;

25 M: microcápsulas de melamina formaldehído realizadas según la patente US 4406816 Ejemplo 1 (con perfume);

G: microcápsulas de gelatina realizadas según la patente EP 0 674 942 B1 Ejemplo 1 (con perfume);

SM: microcápsulas de dos capas según la presente invención del ejemplo 3 anterior.

30 Las características de las microcápsulas preparadas se agrupan en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Tipo	Referencia interna	Diámetro medio	Formaldehído ppm
S (comparativo)	4331	6 µm	0
SM (invención)	4643	6,5 µm	100
M (comparativo)	4623	6,8 µm	450
G (comparativo)	4624	7 µm	5

35 Modo de realización

Las microcápsulas al 35% en peso de activo se incorporan al detergente para ropa en una proporción ponderal 5/95 y se mezclan con la ayuda de una espátula.

40 Cada una de las mezclas se observa a simple vista y después en microscopio y su estabilidad se sigue en el tiempo.

Resultados

45 Después de la observación en microscopio y la toma de una fotografía, las observaciones relativas a las diferentes mezclas, a continuación de la incorporación al detergente para ropa, se agrupan en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Microcápsulas	En «Fabric washing liquid»
S 4331	Bien dispersas pero un poco deformadas
SM 4643	Bien dispersas pero algunas cápsulas se pegan / Algunos pequeños aglomerados
M 4623	Bien dispersas / aglomerados escasos
G 4624	Bien dispersas

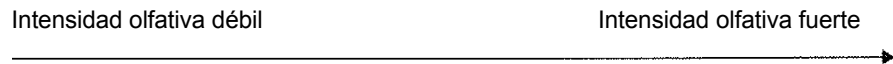
50 Una semana después de un envejecimiento acelerado a 40°C, se observan de nuevo las mezclas y se evalúa la intensidad olfativa: cuanto más importante sea, más han sufrido las microcápsulas (véase la tabla 3 siguiente):

55

Tabla 3

Microcápsulas	Aspecto del detergente para ropa	Observación en microscopio	Intensidad del perfume
S 4331	Mancha blanca / muy densa /color beige	Bien dispersadas pero abolladas	Olor fuerte
SM 4643	Color blanco beige bien homogéneo	Bastante bien dispersas	Olor muy débil, difícilmente perceptible
M 4623	Homogéneo, mancha blanca sobre la parte superior / menos densa / color blanco beige	Bien dispersas	Olor relativamente débil, muy perceptible
G 4624	Color blanco beige bien homogéneo	Bien dispersas	Olor muy fuerte

5 Se efectúa entonces la clasificación presentada a continuación, de la muestra que libera menos perfume a la que huele más fuerte en el vaso de precipitado. Las microcápsulas más estancas que tienen la mejor restitución olfativa corresponden al ensayo que huele menos fuerte, como se esquematiza en la escala siguiente:



Microcápsulas que permanecen estancas Microcápsulas que se vuelven porosas

SM 4643 < M 4623 < S 4331 < G 4624

10

Conclusión

15 Las microcápsulas SM de doble pared son las más estancas, liberan menos perfume que las otras microcápsulas ya que han sido menos atacadas por los tensioactivos del detergente líquido para ropa. Las microcápsulas "melamina" M son medianamente estancas, sufren además un porcentaje de formaldehído muy elevado. Las microcápsulas "silicona" S son poco resistentes en las soluciones de tensioactivos. En cuanto a las microcápsulas "gelatina" G, son las que liberan más olor y que por lo tanto se han vuelto más porosas.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de microcápsulas con depósito, del tipo que contiene un principio activo en una envoltura a base de polímero que comprende las etapas que consisten en:

(i) dispersar al menos un principio activo lipófilo en una fase continua acuosa, a fin de formar una emulsión o una dispersión de gotitas de tipo aceite en agua,

(ii) polimerizar *in situ* al menos un precursor del polímero en la periferia de dichas gotitas para formar la pared de la envoltura de las microcápsulas, conteniendo el principio activo,

caracterizado por que

la etapa de polimerización (ii) va precedida de la introducción en la fase lipófila de uno o varios compuestos A que llevan unos grupos alcoxisilanos y la introducción en la fase acuosa de monómeros orgánicos aminados B que comprenden al menos un grupo seleccionado entre los grupos melamina, urea, glicolurilo, benzoguanamina, o dicianodiamida y de uno o varios aldehídos, y/o de sus pre-polímeros,

estando después los compuestos A y B, preferentemente de manera simultánea, hidrolizados y condensados respectivamente en medio ácido en un polímero de silicona y un polímero orgánico aminado, enlazados entre sí por unos enlaces polares, hidrógeno o covalentes, que comprende la pared de la envoltura de las microcápsulas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los dos polímeros de silicona y orgánico aminado se forman simultáneamente por catálisis ácida a un pH comprendido entre 2 y 6.

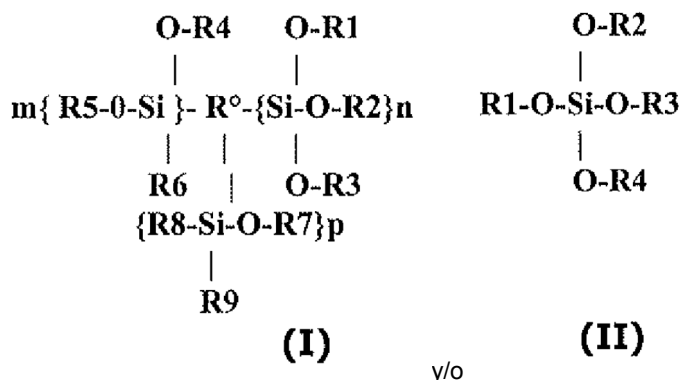
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que los dos polímeros de silicona y orgánico aminado se forman simultáneamente por catálisis ácida a un pH comprendido entre 3 y 5, mediante adición en la emulsión o dispersión aceite en agua de al menos un ácido que comprende el ácido nítrico.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el pre-polímero orgánico aminado es una resina de melamina-formaldehído y/o urea-formaldehído.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el aldehído utilizado para fabricar el pre-polímero orgánico aminado se selecciona entre el acetaldehído, el glicoxal, el glutaraldehído, o una mezcla de éstos, y/o uno o varios acetales de estos aldehídos.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero orgánico aminado se copolimeriza con unos monómeros hidroxilados alifáticos o aromáticos y/o unos aldehídos aromáticos.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los compuestos A que llevan unas funciones alcoxisilanos se selecciona(n) entre los compuestos de fórmula (I) o (II) siguientes:



en las que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, son unos radicales alquilo, lineales o cíclicos, sustituidos o no, R° es una molécula orgánica y/o silicona,

los grupos entre {} están enlazados a R° por un átomo de silicio y están presentes m, n o p veces, y pudiendo m, n, p ser nulos individualmente, pero siendo la suma m+n+p al menos igual a 1.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el compuesto de fórmula (II) se selecciona entre el polisilicato de metilo, el polisilicato de etilo o una mezcla de éstos.

- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero de silicona representa del 5% al 95%, preferentemente del 10 al 90%, más preferiblemente del 15 al 85%, del peso total de los polímeros que forman la pared de la microcápsula.
- 10 10. Microcápsulas preparadas mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un polímero de silicona y un polímero orgánico aminado, enlazados entre sí por unos enlaces polares, hidrógenos o covalentes, que comprenden la pared de la envoltura de las microcápsulas.
- 10 11. Microcápsulas según la reivindicación 10, que contienen como principio activo una molécula aromática, tal como un perfume.
- 15 12. Utilización de microcápsulas preparadas mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en formulaciones que contienen tensioactivos.
- 15 13. Utilización de las microcápsulas preparadas mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en detergentes líquidos para ropa, detergentes en polvo para ropa, o detergentes domésticos e industriales.
- 20 14. Utilización de las microcápsulas preparadas mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en suavizantes para textiles.
- 25 15. Utilización de las microcápsulas preparadas mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en champús, productos de acondicionamiento para el cabello, dentífricos, jabones líquidos, limpiadores corporales o lociones.