

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 271**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2015 PCT/EP2015/074825**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16071152**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2015 E 15786919 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3215265**

54 Título: **Proceso para la preparación de microcápsulas que tienen una cubierta de poliurea y un material de núcleo lipófilo**

30 Prioridad:

**07.11.2014 EP 14192185**

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

**05.03.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BURAKOWSKA-MEISE, EWELINA;  
DENUJELL, WOLFGANG;  
SOLTYS, THOMAS;  
AUSSANT, EMMANUEL JULIEN LEON  
CHRISTIAN;  
FADEL, ADDI y  
HARRISON, IAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 746 271 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

Proceso para la preparación de microcápsulas que tienen una cubierta de poliurea y un material de núcleo lipófilo

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una dispersión de microcápsulas que tienen una cubierta de poliurea y un material de núcleo lipófilo, a una dispersión de dichas microcápsulas en un medio acuoso y al uso de las mismas.

**Estado de la técnica**

10 Las microcápsulas son objetos esféricos que consisten en un núcleo y un material de pared que rodea al núcleo, en los que el núcleo en principio puede ser un componente sólido, líquido o gaseoso que está rodeado por el material de la pared sólida. Para muchas aplicaciones, la pared está formada por un material polimérico. Las microcápsulas tienen habitualmente un diámetro medio en volumen de entre 1 y 1.000  $\mu\text{m}$ .

15 Se conoce una multitud de materiales de cubierta para la producción de la pared de microcápsulas. La cubierta puede consistir en materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Los materiales naturales de la cubierta son, por ejemplo, goma arábica, agar agar, agarosa, maltodextrinas, ácido algínico o sus sales, por ejemplo, alginato de sodio o alginato de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, colágeno, quitosano, lecitinas, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos, tales como almidón o dextrano, polipéptidos, hidrolizados de proteínas, sacarosa y ceras. Algunos materiales de cubierta semisintéticos son, entre otros, celulosas modificadas químicamente, en particular ésteres de celulosa y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroxipropilmetil celulosa y carboximetil celulosa, y también derivados de almidón, en particular éteres de almidón y ésteres de almidón.

20 Algunos materiales de cubierta sintéticos son, por ejemplo, polímeros, tales como poliacrilatos, poliamidas, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona o poliurea.

Dependiendo del tipo de material de la cubierta y del proceso de producción, las microcápsulas se forman en cada caso con unas propiedades diferentes, tales como diámetro, distribución del tamaño y propiedades físicas y/o químicas.

25 Las microcápsulas con cubierta con un núcleo de poliurea obtenidas mediante la reacción de dos diisocianatos y una poliamina son bien conocidas en la materia, por ejemplo, a partir del documento WO 2011/161229 o del documento WO 2011/160733. Según el documento WO 2011/161229 o el documento WO 2011/160733, las microcápsulas de poliurea se preparan en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como coloide protector.

30 El documento WO 2012/107323 divulga microcápsulas de poliurea que tienen una cubierta de poliurea que comprende el producto de la reacción de un poliisocianato con guanazol y un aminoácido en presencia de estabilizantes o de tensioactivos aniónicos como alcohol polivinílico aniónico, tales como Mowiol® KL-506 vendido por Kuraray.

El documento EP-B-0 537 467 describe microcápsulas preparadas a partir de isocianatos que contienen grupos óxido de polietileno, en presencia de estabilizantes como alcohol polivinílico, por ejemplo, acetato de polivinilo parcial o totalmente saponificado.

35 Según el documento WO 2007/096592, la microencapsulación puede tener lugar en una fase oleosa que está emulsionada en una fase acuosa continua, generalmente estabilizada por un sistema tensioactivo como alcoholes polivinílicos o los derivados carboxilados y sulfonados de los mismos.

40 Esto es una continua demanda de sistemas de administración que permite la administración controlada de compuestos hidrófilos en unas condiciones de aplicación definidas. Esto comprende, por ejemplo, la administración de un componente cosmética o farmacéuticamente activo a una persona o a un animal.

45 Por lo tanto, se usan diversas técnicas para proporcionar formas de dosificación estables que permitan una liberación controlada de estos aditivos. Los componentes lipófilos encapsulados que son diferentes del perfume, se fabrican en forma de una dispersión de microcápsulas en un medio acuoso. Es importante asegurar que la distribución de las cápsulas que contienen el componente lipófilo en una dispersión está controlada, con objeto de que las microcápsulas no experimenten una separación de fases del medio de dispersión acuoso y se produzca un cremado, un sedimento o un coagulado. Con objeto de dispersar y suspender apropiadamente las microcápsulas en un medio de dispersión acuoso, para proporcionar una composición con una estabilidad a largo plazo, habitualmente se emplean adyuvantes de dispersión en la fabricación de esas dispersiones.

50 En la materia se conoce una amplia diversidad de adyuvantes de dispersión e incluyen polisacáridos, pectina, alginato, arabinogalactano, carragenano, goma gellan, goma xántica, goma guar, acrilatos/polímeros acrílicos, almidones,

arcillas hinchables en agua, copolímeros de acrilato/aminoacrilato, y las mezclas de los mismos, maltodextrina; gomas naturales, tales como ésteres de alginato; gelatina, hidrolizados de proteínas y sus formas cuaternizadas; polímeros y copolímeros sintéticos, tales como poli(vinilpirrolidona-co-acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo), poli(ácido maleico), poli(óxido de alquileo), poli(vinilmetil-éter), poli(vinil éter-co-anhídrido maleico), y similares, así como poli-(etilenoimina), poli((met)acrilamida), poli(óxido de alquileo-co-dimetilsiloxano), poli(amino dimetilsiloxano), y similares.

A pesar de la diversidad de adyuvantes de dispersión que hay disponibles para su uso, la selección del adyuvante de dispersión apropiado dependerá de diversos factores que incluyen la química de la cubierta de la cápsula, su morfología, su tamaño y su densidad, así como la composición del medio de dispersión acuoso, tal como su pH y su contenido en electrolitos, todos los cuales se verán influidos en un cierto grado por las condiciones del proceso de encapsulación.

El documento US-A-5225118 describe un proceso para la preparación de microcápsulas mediante la mezcla de una fase acuosa que comprende alcohol polivinílico con una fase hidrófoba y un trímero de isocianato y la adición de etilendiamina. En lugar de alcohol polivinílico, puede usarse hidroxietil celulosa para la preparación de las microcápsulas. Sin embargo, se produjeron diferentes microcápsulas y no se añadió la hidroxietil celulosa a la dispersión.

De hecho, se mostró difícil la preparación de una forma fiable y reproducible de los componentes lipófilos encapsulados que son diferentes del perfume, que comprenden microcápsulas de poliurea en forma de una dispersión acuosa. La separación de fases, así como la viscosidad de la dispersión, eran difíciles de controlar. Si la viscosidad de la dispersión es demasiado alta, a menudo es necesario emplear una excesiva fuerza de procesamiento que, a su vez, puede dañar las microcápsulas. Adicionalmente, una dispersión muy viscosa puede ser difícil de manipular y dar lugar a dificultades cuando se incorporan los componentes lipófilos en los productos para el consumidor.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para una dispersión de microcápsulas con unas propiedades adaptadas. En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para una dispersión de microcápsulas, en el que el tamaño de las micropasulas puede ser controlado en un amplio intervalo y que sean capaces de liberar un ingrediente encapsulado en unas condiciones controladas. Especialmente, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para una dispersión de microcápsulas que tienen al menos un componente lipófilo encapsulado con la condición de que el núcleo no contenga una fragancia, en el que las microcápsulas tienen una estabilidad mejorada frente a fugas de los componentes lipófilos desde las cápsulas. Adicionalmente, es muy importante proporcionar las dispersiones de microcápsulas con una estabilidad alta frente a la separación de fases con vistas a una buena estabilidad de conservación para su uso. Además, es un objeto de la presente invención proporcionar dispersiones de microcápsulas estables para su uso como o en una composición de cuidado personal, como o en una composición usada para la desinfección industrial o sanitaria u hospitalaria, como o en una composición de protección de un material, como o en una composición farmacéutica, como o en una composición de protección de una planta, como o en productos para el cuidado del hogar.

En general, era un objeto de la presente invención preparar una dispersión de microcápsulas con unas propiedades adaptadas y proporcionar estas microcápsulas en forma de una dispersión con unas buenas propiedades de separación de fases.

Sorprendentemente, estos objetos pudieron ser conseguidos mediante un proceso para la preparación de una dispersión de microcápsulas, en el que las microcápsulas tienen un diámetro medio en volumen de entre 15 y 90  $\mu\text{m}$  y un porcentaje en peso de la cubierta de entre el 3 y el 40 %, con referencia al peso total de las cápsulas, en el que la cubierta de las microcápsulas comprende al menos una poliurea y el núcleo comprende al menos un componente lipófilo con la condición de que el núcleo no contenga una fragancia, que comprende las etapas de:

- el suministro de una solución acuosa que comprende al menos un coloide protector,
- el suministro de al menos un poliisocianato y al menos un componente lipófilo,
- la mezcla de la solución acuosa, el poliisocianato y los componentes lipófilos para formar una emulsión,
- la adición de una solución acuosa que contiene al menos una amina polifuncional para iniciar la reacción de poliadición,
- la formación de una dispersión de microcápsulas mediante el calentamiento de la mezcla obtenida hasta una temperatura de al menos 50 °C hasta que se forman las microcápsulas y
- la adición de hidroxialquil celulosa a la dispersión obtenida.

Además, se ha averiguado sorprendentemente que la proporción entre el peso de la cubierta y el diámetro medio en volumen de las microcápsulas es un parámetro adecuado para seleccionar las microcápsulas que tienen unas propiedades de liberación deseadas dependiendo del esfuerzo mecánico aplicado a las microcápsulas. El esfuerzo mecánico aplicado a las cápsulas es un parámetro típico para cada campo de aplicación.

Además, se ha averiguado sorprendentemente que la hidroxialquil celulosa es un agente estabilizante adecuado para este tipo de dispersiones de microcápsulas.

### Sumario de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una dispersión de microcápsulas, en el que las microcápsulas tienen un diámetro medio en volumen  $d_{50}$  de entre 15 y 90  $\mu\text{m}$  y un porcentaje del peso de la cubierta de entre el 3 y el 40 %, con referencia al peso total de las cápsulas, en el que la cubierta de las microcápsulas comprende al menos una poliurea y el núcleo comprende al menos un componente lipófilo, con la condición de que el núcleo no contenga una fragancia, que comprende las etapas de:

- 10 a) el suministro de una premezcla (I) que comprende al menos un coloide protector diferente de la hidroxialquil celulosa en una solución acuosa,  
b) el suministro de una premezcla (II) que comprende al menos un poliisocianato y el al menos un componente lipófilo,  
c) la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) hasta que se forme una emulsión (III),  
15 d) la adición de una solución acuosa (IV) que contiene al menos una amina polifuncional a la emulsión formada en la etapa c),  
e) la formación de una dispersión de microcápsulas mediante el calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa d) a una temperatura de al menos 50 °C hasta que se formen las microcápsulas, y  
f) la adición de hidroxialquil celulosas a la dispersión obtenida en la etapa e)

20 La presente invención se refiere adicionalmente a una dispersión de microcápsulas obtenidas mediante el proceso según la invención.

La presente invención se refiere adicionalmente al uso de una dispersión de microcápsulas obtenidas mediante el proceso según la invención en

- 25 - una composición de cuidado personal o  
- una composición para el cuidado del hogar o  
- una composición usada para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias o  
- una composición de protección de un material o  
- una composición farmacéutica o  
- una composición de protección de una planta.

30 La presente invención se refiere adicionalmente a una dispersión de las microcápsulas obtenidas mediante el proceso según la invención se usan en

- 35 - una composición cosmética o  
- una composición de higiene o  
- una composición para la limpieza o la desinfección industrial o sanitaria u hospitalaria,  
- detergentes de lavandería,  
- suavizantes de tejidos,  
- líquidos lavavajillas,  
- limpiadores para el hogar o  
- limpiadores industriales.

40 La presente invención se refiere adicionalmente a una dispersión de las microcápsulas obtenidas mediante el proceso según la invención que se usan para el terminado de textiles, papeles o no tejidos.

La presente invención se refiere a un proceso para la identificación de una dispersión de microcápsulas en el que la cubierta de las microcápsulas comprende al menos una poliurea y el núcleo comprende uno o más componentes lipófilos que son diferentes de un perfume, que tienen unas buenas propiedades de liberación, en el que una proporción entre el peso de la cubierta y el diámetro medio en volumen de las cápsulas es de como mucho 0,7  $\mu\text{m}^{-1}$ .

### 45 Descripción detallada de la invención

El núcleo de la composición de microcápsula según la invención no contiene ninguna fragancia. Esto también aplica para una mezcla de fragancias o formulación de fragancias indicada como "perfume" o "aroma".

El tamaño de partícula medio en volumen se mide mediante unas medidas por dispersión de la luz usando un instrumento Malvern 2.000S y la teoría de dispersión de Mie. El principio de la teoría de Mie y cómo puede usarse la

dispersión de la luz para medir el tamaño de la cápsula puede encontrarse, por ejemplo, en H. C. van de Hulst, Light scattering by small particles, Dover, Nueva York, 1981. La información primaria proporcionada por la dispersión estática de la luz es la dependencia angular de la intensidad de la dispersión de la luz que, a su vez, está relacionada con el tamaño y la forma de las cápsulas. Sin embargo, en un método operativo convencional, el tamaño de una esfera que tiene un tamaño equivalente al tamaño del objeto difractado, cualquiera que sea la forma de este objeto, se calcula por medio del programa informático patentado Malvern proporcionado con el aparato. En el caso de muestras polidispersas, la dependencia angular de la intensidad de dispersión global contiene información sobre la distribución del tamaño en la muestra. El resultado es un histograma que representa el volumen total de cápsulas que pertenecen a una clase de tamaño dado en función del tamaño de la cápsula, mientras que típicamente se elige un número arbitrario de 50 clases de tamaños.

Experimentalmente se añaden unas pocas gotas de la dispersión que contienen aproximadamente un 10 % de cápsulas a una corriente en circulación de agua desgasificada que fluye a través de una celda de dispersión. La distribución angular de la intensidad de la dispersión se mide y se analiza mediante el programa informático patentado Malvern para proporcionar el tamaño medio y la distribución de tamaño de las cápsulas presentes en la muestra. En el contexto de la presente invención, se usan los percentiles D 10, D 50 y D 90 como característicos de la distribución del tamaño de partícula, mientras que D 50 se corresponde con la mediana (= promedio) de la distribución. En la presente invención, el término "tamaño de partícula" significa "tamaño de partícula en volumen".

Módulo de Young (Módulo E):

El módulo elástico de las membranas de las microcápsulas es estudiado mediante el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM). El principio de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica se basa en una punta sonda de barrido, que interactúa con una superficie subyacente con bajas fuerzas. Se enfoca un láser en la punta del cantiléver y el haz del láser reflejado es registrado por un fotodiodo. El fotodiodo detecta las deformaciones en el cantiléver. La punta sonda del AFM está conectada a un transductor piezoeléctrico con objeto de mover la punta con respecto a la muestra. Por lo tanto, puede obtenerse una imagen topográfica de la superficie de la muestra con una resolución de nanómetros. En general, el AFM se hace funcionar en el denominado modo de *Tapping*. Así, la punta de cantiléver del AFM es guiada por un accionador oscilante a una frecuencia establecida cercana a la frecuencia de resonancia del cantiléver, y un bucle de retroalimentación mantiene constante la amplitud de la oscilación. Durante cada oscilación, la punta golpea la superficie de la muestra. Las interacciones entre la punta de la muestra pueden dar lugar a un ángulo de fase entre la señal de la fuerza externa y la señal de desviación del cantiléver. El denominado desplazamiento de fase proporciona información sobre las propiedades del material de la superficie de la muestra. Sin embargo, estos datos no son cuantitativos.

Con objeto de conseguir una información mecánica cuantitativa de la superficie de la microcápsula se usa el modo de nanomecánica cuantitativa de pico-fuerza (PF-QNM). Aquí, el sistema de cantiléver del AFM está oscilando a una frecuencia mucho menor en comparación con la frecuencia de resonancia del cantilever del AFM. Para cada ciclo de oscilación del sistema de cantilever-punta, se registra y se analiza una curva completa de fuerza-distancia. Por lo tanto, puede estudiarse un conjunto completo de datos que incluyen topografía, elasticidad, plasticidad y trabajo de adhesión de una superficie dada. Una descripción detallada de este método se proporciona en la patente US 8650660 B2 "Method and apparatus of using peak force tapping mode to measure physical properties of a sample".

Esfuerzo de ruptura nominal (NRS):

Se investiga la fuerza del estallido de las microcápsulas usando un método de micromanipulación. Las microcápsulas se diluyen en agua destilada y se vierten en una placa de mica y se secan a la temperatura ambiente ( $24 \pm 1$  °C). La placa de mica recubierta se coloca a continuación en la platina de posicionamiento del conjunto de micromanipulación. El conjunto incluye una punta (el diámetro del ápice de la punta está en el intervalo de  $\mu\text{m}$ ), perpendicular a la platina de posicionamiento, que está conectada con unos transductores de fuerza basados en el accionamiento que permiten mediciones simultáneas de la fuerza y del desplazamiento. Una cámara óptica adicional permite la obtención de imágenes y el análisis de la sección transversal de las microcápsulas individuales.

La medición de la fuerza del estallido se realiza mediante la compresión de las microcápsulas individuales entre la punta de la superficie de mica y el registro simultáneo de la carga impuesta y el desplazamiento de la punta. Normalmente, las microcápsulas estallan a una carga crítica en el momento de la compresión. Las imágenes de las microcápsulas individuales se toman antes y después de cada prueba de compresión con objeto de verificar el estallido. A partir de las curvas de fuerza-desplazamiento se obtiene la carga y la deformación de la microcápsula en el estallido.

La carga en el estallido se mide en mN (milinewton) y el diámetro de la microcápsula se mide en  $\mu\text{m}$  (micrómetro). Para cada tipo de microcápsula se llevaron a cabo más de 45 mediciones individuales. El esfuerzo de ruptura nominal (NRS) se identifica como la carga en el estallido dividida por el área proyectada de la microcápsula.

Una "dispersión estable" en el sentido de la presente invención representa una dispersión de microcápsulas de poliurea que, tras una inspección visual, no muestra ningún signo de separación de fases, tal como cremado, sedimentación, precipitación o coagulación cuando se conserva durante un periodo de dos semanas a una temperatura de 50 °C.

5 El término "dispersión acuosa" en el sentido de la invención representa agua y las mezclas de agua con al menos un disolvente orgánico al menos parcialmente miscible con agua. Algunos disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> se seleccionan preferentemente entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol. Las mezclas de al menos un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> con agua comprenden preferentemente entre el 0,1 y el 99,9 % en peso, particularmente preferentemente entre el 0,2 y el 50 % en peso, en particular entre el 0,3 y el 10 % en peso de al menos un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, basado en el peso total de la mezcla. En una realización especial, la dispersión acuosa consiste en agua.

15 En el contexto de la presente invención, las microcápsulas tienen una cubierta que se prepara mediante la reacción de al menos un poliisocianato con al menos una amina polifuncional y opcionalmente componentes adicionales susceptibles de ser incorporados en la cubierta. En una realización especial, la cubierta es el producto de la reacción de al menos dos poliisocianatos diferentes con al menos una amina polifuncional. La reacción es una policondensación entre los grupos isocianato y los grupos amina y otros grupos funcionales adicionales, susceptibles de reaccionar con los grupos NCO, lo que da lugar a la formación de enlaces de poliurea. La amina polifuncional puede contener, además de la al menos una amina primaria o secundaria, al menos un grupo adicional susceptible de reaccionar con los grupos NCO, por ejemplo, al menos un grupo OH. Algunos componentes adicionales, susceptibles de ser incorporados en la cubierta, son en principio todos los compuestos que contienen al menos un átomo de hidrógeno activo por molécula.

20 La reacción de los grupos NCO con los grupos amino da lugar a la formación de grupos urea. La reacción de los grupos NCO con los grupos OH da lugar a la formación de grupos uretano. Los compuestos que contienen únicamente un átomo de hidrógeno activo por molécula dan lugar a la terminación de la cadena polimérica, y pueden ser empleados como reguladores. Los compuestos que contienen más de dos átomos de hidrógeno activos por molécula dan lugar a la formación de poliureas ramificadas.

25 Los compuestos que contienen al menos un átomo de hidrógeno activo por molécula se emplean habitualmente en un exceso molar de átomos de hidrógeno activos con respecto a los grupos NCO del poliisocianato. La cantidad de aminas polifuncionales que se introduce está habitualmente en un exceso molar con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para convertir los grupos isocianato libres. Algunos poliisocianatos, aminas polifuncionales, componentes opcionales que pueden tomar parte en la reacción de poliadición, componentes lipófilos, coloides protectores, agente estabilizante y aditivos adicionales, se mencionan a continuación.

30 En una realización preferida, el proceso se lleva a cabo como sigue:

- a) el suministro de una premezcla (I) que comprende al menos un coloide protector diferente de la hidroxialquil celulosa en una solución acuosa,
- 35 b) el suministro de una premezcla adicional (II) que comprende al menos un componente lipófilo y un primer poliisocianato (A),
- c) la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) hasta que se forma una emulsión y la adición de un segundo poliisocianato (B) a la emulsión obtenida en la etapa c),
- d) la adición de una solución acuosa (IV) que contiene al menos una amina polifuncional a la emulsión formada en la etapa c),
- 40 e) la formación de una dispersión de microcápsulas mediante el calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa d) a una temperatura de al menos 50 °C hasta que se forman las microcápsulas y
- f) la adición de hidroxialquil celulosa a la dispersión obtenida en la etapa e).

En una realización preferida, el proceso se lleva a cabo como sigue:

- 45 a) el suministro de una premezcla (I) que comprende al menos un coloide protector diferente de la hidroxialquil celulosa en una solución acuosa y el ajuste del pH en un intervalo de entre 5 y 12,
- b) el suministro de una premezcla adicional (II) que comprende al menos un componente lipófilo y un primer poliisocianato (A),
- c) la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) hasta que se forma una emulsión y la adición de un segundo poliisocianato (B) a la emulsión obtenida en la etapa c) y el ajuste del pH de la emulsión resultante en un intervalo
- 50 de entre 5 y 10,
- d) la adición de una solución acuosa (IV) que contiene al menos una amina polifuncional a la emulsión formada en la etapa c),
- e) la formación de una dispersión de microcápsulas mediante el calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa d) a una temperatura de al menos 50 °C hasta que se forman las microcápsulas y
- 55 f) la adición de hidroxialquil celulosa a la dispersión obtenida en la etapa e).

Etapa a)

La premezcla (I) proporcionada en la etapa a) contiene un disolvente acuoso. Algunos disolventes adecuados son agua y las mezclas de agua con al menos un disolvente orgánico miscible con el agua. Algunos disolventes orgánicos miscibles con el agua adecuados se mencionan más arriba. Preferiblemente, el disolvente es esencialmente agua.

- 5 La solución acuosa proporcionada en la etapa a) comprende al menos un coloide protector. El coloide protector proporcionado en la etapa a) es preferentemente diferente de la hidroxialquil celulosa.

Durante la reacción entre los poliisocianatos y las aminas polifuncionales puede haber presente un coloide protector. Los coloides protectores son sistemas poliméricos que, en suspensiones o en dispersiones, impiden una aglutinación (aglomeración, coagulación, floculación) entre sí de los componentes emulsionados, suspendidos o dispersados.

- 10 Durante la solvatación, los coloides protectores se unen a grandes cantidades de agua, y en las soluciones acuosas producen unas elevadas viscosidades dependiendo de la concentración. En el contexto del proceso descrito en el presente documento, el coloide protector también puede tener propiedades emulsionantes. La solución acuosa del coloide protector se prepara asimismo preferentemente con agitación.

- 15 Preferiblemente, la premezcla (I) comprende al menos un coloide protector seleccionado entre polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, copolímeros de maleico-vinilo, lignosulfonatos de sodio, copolímeros de anhídrido maleico/estireno, copolímeros de etileno/anhídrido maleico, copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y etilendiamina, ésteres de ácidos grasos de sorbitol polietoxilado, dodecilsulfato de sodio y las mezclas de los mismos. Más preferentemente, la premezcla (I) comprende al menos un coloide protector seleccionado entre polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos y las mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente las polivinilpirrolidonas.

Las polivinilpirrolidonas comerciales habituales tienen unas masas molares en el intervalo de aproximadamente 2.500-750.000 g/mol, que están caracterizadas por unos valores de K y tienen unas temperaturas de transición vítrea dependientes del valor de K de entre 130 y 175 °C. Se suministran en forma de unos polvos de color blanco higroscópicos o en forma de soluciones acuosas.

- 25 Las polivinilpirrolidonas usadas en la premezcla (I) tienen preferentemente un valor de K (determinado a 25 °C en una solución acuosa o etanólica al 1 % en peso) de al menos 10, particularmente preferentemente de al menos 20, más preferentemente de al menos 80. La determinación del valor de K se describe en H. Fikentscher "Systematik der Cellulosen auf Grund ihrer Viskosität in Lösung", Cellulose-Chemie 13 (1932), 58-64 y 71-74, y en la Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 21, 2ª edición, 427-428 (1970).

- 30 Algunas polivinilpirrolidonas adecuadas disponibles comercialmente son las marcas registradas Kollidon® de BASF SE. Algunas polivinilpirrolidonas preferidas en la práctica de la presente invención están disponibles en tres calidades: Kollidon®.RTM. 25 (BASF Corporation), Kollidon®.RTM. 90 (BASF Corporation) y Kollidon®.RTM. CI-M (BASF Corporation). La Kollidon®.RTM. 25 tiene un peso molecular medio en peso de 28.000-34.000. La Kollidon®.RTM. 90 tiene un peso molecular medio de 1.000.000-1.500.000. Algunas polivinilpirrolidonas adicionales disponibles comercialmente son la Kollidon® 12, que tiene un peso molecular medio en peso de 2.000-3.000, la Kollidon® 17 que tiene un peso molecular medio en peso de 7.000-11.000, y la Kollidon® 30 que tiene un peso molecular medio en peso de 44.000-54.000.

- 40 Algunos coloides protectores en particular incluyen copolímeros de alcohol polivinílico que tienen un grado de hidrólisis en el intervalo de entre el 85 y el 99,9 %. Según se usa en el presente documento, el término "copolímero de alcohol polivinílico" significa un polímero de alcohol vinílico/acetato de vinilo con comonomeros.

Se sabe que el alcohol polivinílico se produce mediante la hidrólisis (desacetilación) del acetato de polivinilo, mediante lo cual los grupos éster del acetato de polivinilo son hidrolizados en grupos hidroxilo, formándose por lo tanto el alcohol polivinílico.

- 45 El grado de hidrólisis refleja el porcentaje de grupos que son convertidos mediante la hidrólisis. El término "alcohol polivinílico", cualificado por un grado de hidrólisis, significa por lo tanto un polímero de vinilo que contiene tanto grupos éster como hidroxilo.

En una realización en particular de la invención, pueden usarse copolímeros de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis en el intervalo de entre el 85 y el 99,9 %, más particularmente entre el 85 y el 95 % como coloides protectores.

- 50 El grado de hidrólisis puede ser determinado mediante técnicas bien conocidas en la materia, por ejemplo, según la norma DIN 53401.

Los copolímeros de alcohol polivinílico contienen comonómeros de adición, esto es, comonómeros que están polimerizados con un éster vinílico en una primera etapa, seguida por la hidrólisis de los grupos éster para formar el copolímero de alcohol polivinílico en una segunda etapa. Los copolímeros pueden formarse mediante una polimerización radicalaria del acetato de vinilo y los comonómeros de una forma conocida *per se*.

5 Los copolímeros de alcohol polivinílico pueden contener hidrocarburos insaturados como comonómeros. Estos hidrocarburos pueden estar modificados con grupos funcionales cargados o sin carga. Algunos comonómeros en particular incluyen, pero no se limitan a:

- hidrocarburos insaturados con 2 o 3 átomos de carbono y ningún grupo funcional, por ejemplo, etileno,
- hidrocarburos insaturados que tienen entre 2 y 6 átomos de carbono y grupos funcionales sin carga, tales como grupos hidroxilo, por ejemplo, buten-1,4-diol,
- 10 – hidrocarburos insaturados que tienen grupos aniónicos, tales como grupos carboxilo y/o ácido sulfónico,
- hidrocarburos insaturados que tienen grupos catiónicos, tales como grupos de amonio cuaternario.

Algunos copolímeros de alcohol polivinílico, en particular incluyen aquellos que tienen un grado de hidrólisis de entre el 85 y el 99,9 %, y más particularmente de entre el 85 y el 95 %; y que contienen entre 0,1 y 30 moles % de comonómeros que contienen grupos aniónicos como se ha mencionado más arriba; o

- 15 – entre 0,1 y 30 moles % de comonómeros que contienen grupos catiónicos como se ha mencionado más arriba, o
- entre 0,1 y 30 moles % de comonómeros con hidrocarburos insaturados que tienen entre 2 y 6 átomos de carbono y grupos funcionales sin carga, especialmente dos grupos hidroxilo,

en los que los moles % se basan en la mezcla de polimerización de acetato de vinilo/comonómero.

20 Algunos copolímeros adecuados de alcohol polivinílico y comonómeros que tienen las estructuras de 1,2 diol se describen en el documento EP 2 426 172 y en el documento EP 2 648 211.

Algunos alcoholes polivinílicos particularmente preferidos son los de tipo polímero G disponibles en Nichigo.

Los siguientes coloides protectores son particularmente útiles en la preparación de las composiciones de cápsulas de poliurea de la presente invención:

- 25 – copolímeros de alcohol polivinílico aniónicos con un grado de hidrólisis de más del 80 %, preferentemente de entre el 85,0 % y el 99,5 %, y una viscosidad de entre 2 mPas y 70 mPas (DP 100-6.000), por ejemplo, el polímero K KL-318 de Kuraray (viscosidad de entre 20 y 30 mPas, hidrólisis de entre el 85,0 y el 90,0 %); Gohsenal T-350 de Nippon Gohsei (viscosidad de entre 27 y 33 mPas, hidrólisis de entre el 93,0 y el 95,0 %); Gohseran L-3266 de Nippon Gohsei (viscosidad de entre 2,3 y 2,7 mPas, hidrólisis de entre el 86,5 y el 89,0 %);
- 30 – copolímeros de alcohol polivinílico sin carga con un grado de hidrólisis de más del 80 %, preferentemente de entre el 85,0 y el 99,5 %, y una viscosidad de entre 2 mPas y 70 mPas (DP 100-6.000), por ejemplo, el polímero G OKS-8041 de Nippon Gohsei (viscosidad de entre 2,8 y 3,3 mPas, hidrólisis de entre el 88,0 y el 90,0 %), el polímero G AZF-8035 de Nippon Gohsei (viscosidad de entre 2,8 y 3,3 mPas, hidrólisis de entre el 98,5 y el 99,5 %) y
- 35 – copolímeros de alcohol polivinílico catiónicos con un grado de hidrólisis de más del 80 % y más particularmente de entre el 85,0 y el 99,5 %, y una viscosidad de entre 2 mPas y 70 mPas (DP 100-6.000), por ejemplo, Gohsefimer K-210 de Nippon Gohsei (viscosidad de entre 18,0 y 22,0 mPas, hidrólisis de entre el 85,5 y 88,0 %).

El coloide protector puede ser, pero no tiene por qué, un constituyente de la cubierta de la cápsula.

El coloide protector puede ser, pero no tiene por qué, un constituyente de la cubierta de la cápsula con unas cantidades de entre el 0,1 y como mucho el 15 % en peso, pero preferentemente en el intervalo de entre el 1 y el 5 % en peso, y en particular, de entre el 1,5 y el 3 % en peso, basado en el peso de las cápsulas, siendo aquí posible.

40

También pueden emplearse combinaciones de dos o más coloides protectores diferentes en la presente invención.

En una realización preferida adicional, el coloide protector empleado en la etapa a) comprende o consiste en al menos una polivinilpirrolidona.

45 La premezcla (I) también puede contener al menos un emulsionante. Algunos emulsionantes incluyen tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos y bipolares.

Algunos tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan entre el grupo que consiste en los productos de la adición de entre 2 y 30 moles de óxido de etileno y/o entre 0 y 5 moles de óxido de propileno en alcoholes grasos lineales C<sub>6</sub>-22, en ácidos grasos C<sub>12</sub>-22, en alquilfenoles que contienen entre 8 y 15 átomos de carbono en el grupo alquilo y en

alquilaminas que contienen entre 8 y 22 átomos de carbono en el grupo alquilo; alquil oligoglicósidos que contienen entre 8 y 22 átomos de carbono en el grupo alquilo y los análogos etoxilados de los mismos; los productos de la adición de entre 1 y 15 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado; los productos de la adición de entre 15 y 60 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado; los ésteres parciales de glicerol y/o de sorbitano con ácidos grasos insaturados, lineales o insaturados ramificados que contienen entre 12 y 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos que contienen entre 3 y 18 átomos de carbono y los productos de adición de los mismos con entre 1 y 30 moles de óxido de etileno; los ésteres parciales de poliglicerol (grado medio de autocondensación de entre 2 y 8), polietilenglicol (peso molecular de entre 400 y 5.000), trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo, sorbitol), alquil glucósidos (por ejemplo, metil glucósido, butil glucósido, lauril glucósido) y poliglucósidos (por ejemplo, celulosa) con ácidos grasos saturados y/o insaturados, lineales o ramificados que contienen entre 12 y 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos que contienen entre 3 y 18 átomos de carbono y los productos de adición de los mismos con entre 1 y 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 entre 6 y 22 átomos de carbono, metil glucosa y polioles, preferentemente glicerol o poliglicerol mono-, di- y trialquilfosfatos y mono-, di- y/o tri-PEG-alquilfosfatos y las sales de los mismos, alcoholes de cera de lana, copolímeros de polisiloxano/polialquil/poliéter y los derivados correspondientes, copolímeros en bloque, por ejemplo, dipolihidroxistearato de polietilenglicol-30; emulsionantes poliméricos, por ejemplo, de los tipos Pemulen (TR-1, TR-2) de Goodrich; polialquilenglicoles y carbonato de glicerol, y los productos de adición de óxido de etileno.

#### Etapa b)

20 La premezcla (II) proporcionada en la etapa b) comprende el suministro de al menos un poliisocianato y al menos un componente lipófilo.

25 La premezcla (II) está generalmente en forma líquida. Preferiblemente, la premezcla (II) no contiene, o contiene únicamente una cantidad pequeña, de componentes sólidos. En el sentido de la invención, una cantidad pequeña significa que la cantidad de componentes sólidos es como mucho del 5 % en peso, preferentemente como mucho del 1 % en peso, más preferentemente como mucho del 0,1 % en peso, basado en el peso total de la premezcla (II). En particular, la premezcla (II) no contiene componentes sólidos.

La premezcla (II) contiene opcionalmente al menos un disolvente orgánico. Un disolvente orgánico se usa particularmente si la mezcla de los poliisocianatos empleados y los componentes lipófilos empleados no es líquida en las condiciones de la etapa b) del proceso.

30 Los componentes lipófilos son, en general, componentes que tienen únicamente una solubilidad limitada en agua. Esto incluye los componentes hidrófobos que son líquidos en las condiciones de encapsulación, y las mezclas de componentes hidrófobos, en las que la mezcla es líquida en las condiciones de encapsulación. Dichas mezclas pueden contener al menos un componente hidrófobo que es sólido, pero que está solubilizado en al menos un componente líquido.

35 La premezcla (II) no contiene una fragancia como componente hidrófobo. En el sentido de la invención, se excluye el término perfume o cualquier fragancia como dichos materiales.

40 Algunos componentes lipófilos adecuados se mencionan con detalle a continuación. En el sentido de la invención, el término "componente lipófilo" se entiende en un sentido amplio. Engloba un único componente lipófilo, una mezcla que comprende al menos dos componentes lipófilos y una solución de al menos un componente lipófilo sólido en un componente lipófilo líquido.

Los componentes lipófilos usados según la invención tienen únicamente una solubilidad limitada en agua. La solubilidad de los componentes lipófilos en agua a 20 °C y 1.013 mbar es preferentemente  $\leq 10$  mg/ml, más preferentemente  $\leq 5$  mg/ml, en particular  $\leq 3$  mg/ml.

45 En una realización especial de la invención, las microcápsulas no contienen sustancialmente ningún disolvente en el núcleo. Según el proceso de la invención, es posible preparar una composición de microcápsula, en la que los núcleos encapsulados están formados en su totalidad por componentes lipófilos y ningún disolvente. Los componentes lipófilos encapsulados exentos de disolvente puede ser empleados, en particular, cuando los componentes lipófilos que forman el material del núcleo son líquidos en las condiciones usadas para la preparación de las microcápsulas.

50 Preferiblemente, al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso, en particular al menos un 80 % en peso y especialmente al menos un 90 % en peso de los componentes lipófilos, basado en el peso total de los componentes lipófilos, tienen una solubilidad en agua a 20 °C y 1.013 mbar de  $\leq 10$  mg/ml, particularmente  $\leq 5$  mg/ml, y más particularmente  $\leq 3$  mg/ml.

- Las microcápsulas contienen uno o más componentes lipófilos. Preferiblemente, la cantidad de los componentes lipófilos está en un intervalo de entre el 5 y el 97 % en peso, más preferentemente de entre el 10 y el 95 % en peso, en particular de entre el 25 y el 93 % en peso, basado en el peso total de las microcápsulas. En una realización especial, la cantidad de los componentes lipófilos está en un intervalo de entre el 70 y el 98 % en peso, basado en el peso total de las microcápsulas.
- Preferiblemente, la cantidad de los componentes lipófilos está en un intervalo de entre el 5 y el 65 % en peso, más preferentemente de entre el 10 y el 50 % en peso, en particular de entre el 20 y el 40 % en peso, especialmente de entre el 25 y el 35 % en peso, basado en el peso total de la composición de microcápsula.
- Ventajosamente, una gran cantidad de los componentes lipófilos puede ser encapsulada en las microcápsulas de la invención a pesar del relativamente bajo peso de la cubierta. Preferiblemente, la proporción entre el peso total de los componentes lipófilos y el peso total del material de la cubierta está en un intervalo de entre el 60 % y el 95 % en peso, más preferentemente de entre el 75 % y el 80 % en peso, y más particularmente de entre el 80 % y el 88 % en peso.
- La proporción ponderal entre el núcleo y la cubierta puede obtenerse pesando una cantidad de las cápsulas que han sido lavadas previamente con agua y separadas mediante una filtración. Después se extrae el núcleo mediante técnicas de extracción con disolvente para dar un peso del núcleo. El peso de la cubierta se obtiene a partir de un simple balance de masas teniendo en cuenta la cantidad inicial de los materiales de encapsulación en % en peso.
- Los componentes lipófilos que se usan pueden ser diversas sustancias orgánicas. En particular, el componente lipófilo se selecciona entre principios activos y sustancias auxiliares para productos cosméticos (por ejemplo, productos cosméticos para el cabello y la piel), productos farmacéuticos, composiciones higiénicas, detergentes, agentes limpiadores, composiciones de tratamiento textil, etc., composiciones usadas para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias, composiciones de protección de un material o composiciones de protección de una planta. Especialmente, el componente lipófilo se selecciona entre sustancias activas y aditivos para composiciones de cuidado personal, composiciones de cuidado del hogar, composiciones usadas para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias, composiciones de protección de un material, composiciones farmacéuticas o una composición de protección de una planta.
- Los principios activos son sustancias que generalmente desarrollan un efecto incluso a una baja concentración, por ejemplo, un efecto cosmético sobre la piel y/o el cabello, un efecto farmacológico en un organismo, un efecto protector de una planta, un efecto de limpieza y/o de desinfección, una modificación de una sustancia textil, por ejemplo, un terminado sin arrugas, y sustancias de efecto que imparten una determinada propiedad a seres vivos o a sustratos inanimados, por ejemplo, colores de maquillaje, máscara, etc.
- Preferiblemente, el componente lipófilo se selecciona entre cuerpos oleosos, filtros UV, compuestos orgánicos, biocidas, colorantes, emolientes, vitaminas, ingredientes cosméticamente activos, ingredientes farmacéuticamente activos, sustancias auxiliares cosmética o farmacéuticamente aceptables, detergentes o las mezclas de los mismos.
- Una primera clase de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son los cuerpos oleosos.
- Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos un cuerpo oleoso capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estos cuerpos oleosos son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si un cuerpo oleoso no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.
- El término cuerpo oleoso en el sentido de la invención significa aceites vegetales, aceites vegetales modificados, (tri)glicéridos sintéticos, ésteres de alquilo de ácidos grasos, ésteres de alquilo de ácidos grasos basados en dichos ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, aceites minerales, aceites de silicona, hidrocarburos, ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados, compuestos aromáticos, ceras, polímeros, alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos lineales C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y las mezclas de los mismos.
- Algunos aceites vegetales adecuados son aceite de semilla de colza, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva y las mezclas de los mismos.
- Algunos aceites vegetales modificados son aceite de girasol o aceite de soja alcoxilado y las mezclas de los mismos.
- Los (tri)glicéridos sintéticos son mezclas técnicas de mono, di y triglicéridos de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y las mezclas de los mismos. Se prefieren los triglicéridos de caprílico/cáprico. Los triglicéridos de caprílico/cáprico preferidos disponibles comercialmente son vendidos por BASF SE con la marca registrada Myritol®.

Algunos ésteres de alquilo de ácidos grasos adecuados se seleccionan entre ésteres de metilo o de etilo de aceites vegetales. Algunos ésteres de alquilo de ácidos grasos preferidos disponibles comercialmente vendidos por BASF SE con las marcas comerciales Agnique® ME 18 RD-F, Agnique® ME 18 SD-F, Agnique® ME 12C-F, Agnique®.

Los aceites de silicona adecuados son de los tipos ciclometiconas o meticona de silicio;

5 Algunos compuestos hidrocarbonados alifáticos adecuados son alcanos o hidrocarburos parafínicos de cadena lineal, alcanos de cadena ramificada, hidrocarburos insaturados, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos alicíclicos, tales como hexano, ciclohexano, decano, cloroparafinas, hidrocarburos fluorados, hadrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> saturados o insaturados que son ramificados o lineales, por ejemplo, n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, también hidrocarburos cíclicos, por ejemplo, ciclohexano, ciclodecano; hidrocarburos halogenados tales como cloroparafinas, bromooctadecano, bromo-pentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano;

10 Algunos componentes aromáticos adecuados son benceno, naftaleno, alquilnaftalenos, bifenilo, o- o n-terfenilo, xileno, tolueno dodecilbenceno, hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, tales como dodecilbenceno, tetradecilbenceno, hexadecilbenceno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno;

15 Algunos ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados adecuados son ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico o ácido behénico, preferentemente mezclas eutécticas de ácido decanónico con, por ejemplo, ácido mirístico, palmítico o láurico;

20 Las ceras adecuadas son ceras naturales y sintéticas, tales como ceras montana, éster de ceras montana, ceras de carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de polivinil éter, cera de etileno-acetato de vinilo o las ceras duras obtenidas a partir del proceso de Fischer-Tropsch;

25 Algunos polímeros adecuados son polietileno, polipropileno, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, malonato de polipropileno, sebacato de polineopentilglicol, glutarato de polipentano, miristato de polivinilo, estearato de polivinilo, laurato de polivinilo, metacrilato de polihexadecilo, metacrilato de polioctadecilo, los poliésteres producidos por la policondensación de glicoles (o sus derivados) con diácidos (o sus derivados), y copolímeros, tales como poliacrilato o poli(met)acrilato con una cadena lateral hidrocarbonada de alquilo o con una cadena lateral de polietilenglicol y copolímeros que incluyen polietileno, polipropilenglicol o politetrametilenglicol;

30 Algunos alcoholes de Guerbet adecuados basados en alcoholes grasos que tienen entre 6 y 18, preferentemente entre 8 y 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos lineales C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> con alcoholes grasos lineales o ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> o ésteres de ácidos carboxílicos ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> 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 oleilo, palmitato de oleilo, estearato de oleilo, isoestearato de oleilo, oleato de oleilo, behenato de oleilo, erucato de oleilo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. También son adecuados los ésteres de ácidos grasos lineales C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub> con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados, en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdiol o trimetriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicérido basados en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, ésteres de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> con alcoholes lineales o ramificados que tienen entre 1 y 22 átomos de carbono o polioles que tienen entre 2 y 10 átomos de carbono y entre 2 y 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales y ramificados, tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprililo (Cetiol®CC), carbonatos de Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen entre 6 y 18, preferentemente entre 8 y 10, átomos de carbono, ésteres del ácido benzoico con alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales y/o ramificados, lineales o ramificados, dialquil éteres simétricos o asimétricos que tienen entre 6 y 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, dicaprilil éter, los productos de la apertura del anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, calidades de meticona de silicona, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos, y/o aceites minerales; y las mezclas de estas sustancias.

35  
40  
45  
50  
55

Los aceites preferidos son agentes cosméticos aceptables como triglicérido caprílico/cáprico, miristato de miristilo, oleato de cetilo.

60 En el contexto de la presente invención, los cuerpos oleosos preferidos son alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen entre 6 y 18, preferentemente entre 8 y 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos lineales C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> con alcoholes grasos lineales o ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> o ésteres de ácidos carboxílicos ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> con alcoholes grasos lineales o ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, 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

5 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.

10 También, algunos cuerpos oleosos preferidos son ésteres de ácidos grasos lineales C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> con alcoholes ramificados, en particular 2-etil-hexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub> con alcoholes grasos lineales o ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, alcoholes grasos lineales o ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, en particular malatos de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdiol o trimetriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicérido basadas en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, ésteres de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> con alcoholes lineales o ramificados que tienen entre 1 y 22 átomos de carbono o polioles que tienen entre 2 y 10 átomos de carbono y entre 2 y 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcohol graso C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales y ramificados, tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprililo (Cetiol® TM CC), carbonatos de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen 6 y 18, preferentemente entre 8 y 10, átomos de carbono, ésteres del ácido benzoico con alcoholes lineales y/o ramificados C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> (por ejemplo, Finsolv® TM TN), dialquil éteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos que tienen entre 6 y 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, dicaprilil éter (Cetiol® TM OE), los productos de la apertura del anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, tipos de meticona de silicio, etc.) y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos.

Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son los filtros UV.

25 Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos un filtro UV capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estos filtros UV son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si un filtro UV no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

30 Algunos filtros UV lipófilos típicos son los filtros UV-A, los filtros UV-B o los filtros UV A/B de amplio espectro son, por ejemplo, 3-bencilidenocanfor o 3-bencilidenonorcanfor y los derivados de los mismos, por ejemplo, 3-(4-metilbencilideno)-canfor, metilsulfato de 3-(4'-trimetilamonio)bencilidenobornan-2-ona (Mexoril SO), ácido 3,3'-(1,4-fenilenodimetina)bis(7,7-dimetil-2-oxobicyclo-[2.2.1]heptan-1-metansulfónico) y las sales (Mexoril SX), 3-(4'-sulfo)bencilidenobornan-2-ona y las sales (Mexoril SL), polímero de N-[(2 y 4)-[2-oxoborn-3-iliden]metil]benzil]acrilamida (Mexoril SW), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-(1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsililoxi)disiloxanil)propil)fenol (Mexoril SL), derivados del ácido 4-aminobenzoico, preferentemente 4-(dimetilamino)benzoato de 2-etil hexilo, 4-(dimetilamino)benzoato de 2-octilo y 4-(dimetilamino)benzoato de amilo; ésteres del ácido cinámico, preferentemente 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, 4-metoxicinamato de propilo, 4-metoxicinamato de isoamilo, 2-ciano-3,3-fenilcinamato de 2-etilhexilo (octocrileno); ésteres del ácido salicílico, preferentemente salicilato de 2-etilhexilo, salicilato de 4-isopropilbencilo, salicilato de homomentilo; los derivados de la benzofenona, preferentemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona; los ésteres del ácido benzalmalónico, preferentemente 4-metoxibenzmalonato de di-2-etilhexilo; los derivados de la triazina, tales como, por ejemplo, 2,4,6-trianilil(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y 2,4,6-tris[p-(2-etilhexiloxycarbonil)anilino]-1,3,5-triazina (Uvinul T 150) o 4,4'-[6-[4-((1,1-dimetiletil)aminocarbonil)fenilamino]-1,3,5-triazin-2,4-diil]diimino] bisbenzoato de bis(2-etilhexilo) (Uvasorb® HEB); 2,2-(metilbis(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); propan-1,3-dionas, tales como, por ejemplo, 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona; los derivados del cetotriciclo(5.2.1.0)decano, benzalmalonato de dimeticodietilo (Parsol® SLX).

Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son los biocidas.

50 Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos un biocida capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estos biocidas son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si un biocida no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

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

- pesticidas, lo que incluye fungicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, molusquicidas, acaricidas y rodenticidas y
- antimicrobianos, lo que incluye germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivíricos, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

5 Los biocidas también pueden ser añadidos a otros materiales (normalmente líquidos) para proteger el material de la infestación y el crecimiento biológico. Por ejemplo, algunos tipos de compuestos de amonio cuaternario (cuats) pueden ser añadidos a abrevaderos o sistemas de agua industriales para que actúen como un alguicida, protegiendo el agua de la infestación y el crecimiento de algas.

10 Pesticidas: la agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (EPA) define un pesticida como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, eliminar, repeler o mitigar cualquier plaga". Un pesticida puede ser una sustancia química o un agente biológico (tal como un virus o una bacteria) que se usa contra las plagas, incluyendo insectos, patógenos vegetales, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (gusanos redondos) y microbios que compiten con los humanos por alimentos, destruyen propiedades, diseminan enfermedades o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se proporcionan algunos pesticidas adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención:

15 Fungicidas: un fungicida es uno de los tres principales métodos de control de plagas - en este caso, el control químico de los hongos. Los fungicidas son compuestos químicos usados para prevenir la diseminación de los hongos en jardines y cosechas. Los fungicidas se usan también para combatir las infecciones fúngicas. Los fungicidas pueden ser por contacto o sistémicos. Un fungicida por contacto elimina los hongos cuando es pulverizado en su superficie. Un fungicida sistémico tiene que ser absorbido por el hongo antes de que muera el hongo. Algunos ejemplos de fungicidas adecuados, según la presente invención, engloban las siguientes especies: bromuro de (3-etoxipropil)mercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 8-fenilmercurioxiquinolina, acibenzolar, fungicidas de acilaminoácido, acipetacs, aldimorf, fungicidas de nitrógeno alifático, alcohol alílico, fungicidas de amida, ampropilfos, anilazina, fungicidas de anilida, fungicidas antibióticos, fungicidas aromáticos, aureofungin, azaconazol, azitiram, azoxistrobina, polisulfuro de bario, benalaxil, benalaxil-M, benodanilo, benomilo, benquinox, bentaluron, bentiavalicarb, cloruro de benzalconio, benzamacril, fungicidas de benzamida, benzamorf, fungicidas de benzanilida, fungicidas de benzimidazol, fungicidas de un precursor del benzimidazol, fungicidas de carbamato de benzimidazolilo, ácido benzohidroxámico, fungicidas de benzotiazol, betoxazina, binapacril, bifenilo, bitertanol, bitionol, blasticidina-S, mezcla de Bordeaux, boscalida, fungicidas de difenilo con puente, bromuconazol, bupirimato, mezcla de Burgundy, butiobato, butilamina, polisulfuro de calcio, captafol, captan, fungicidas de carbamato, carbamorf, fungicidas de carbanilato, carbendazim, carboxin, carpropamida, carvona, mezcla de Cheshunt, quinometionat, clobentiazona, cloraniformetan, cloranilo, clorfenazol, clorodinitronaftaleno, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clorquinox, clozolinato, ciclopirox, climbazol, clotrimazol, fungicidas de conazol, fungicidas de conazol (imidazoles), fungicidas de conazol (triazoles), acetato de cobre (II), carbonato de cobre (II), básico, fungicidas de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre (II), sulfato de cobre, básico, cromato de cobre y cinc, cresol, cufraneb, cuprobam, óxido cuproso, ciazofamida, ciclafuramida, fungicidas de ditiocarbamato cíclico, cicloheximida, ciflufenamida, cimoxanilo, cependazol, ciproconazol, ciprodinilo, dazomet, DBCP, debacarb, decafentina, ácido deshidroacético, fungicidas de dicarboximida, diclofluanida, diclona, diclorofeno, diclorofenilo, fungicidas de dicarboximida, diclozolina, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, pirocarbonato de dietilo, difenoconazol, diflufetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, fungicidas de dinitrofenol, dinobutona, dinocap, dinoctona, dinopentona, dinosulfona, dinoterbona, difenilamina, dipiritiona, disulfiram, ditalimfos, ditianon, fungicidas de ditiocarbamato, DNOc, dodemorf, dodicina, dodina, DONATODINE, drazoxolona, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etem, etaboxam, etirimol, etoxiquina, 2,3-dihidroxiopropil mercaptida de etilmercurio, acetato de etilmercurio, bromuro de etilmercurio, cloruro de etilmercurio, fosfato de etilmercurio, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenitropano, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, flumorf, fluopicolida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetilo, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, fungicidas de furamida, fungicidas de furanilida, furcarbanilo, furconazol, furconazol-cis, furfural, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, guazatina, halacrinato, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorofeno, hexaconazol, hexiltiofos, hidrargafen, himexazol, imazalil, imibenconazol, fungicidas de imidazol, iminoctadina, fungicidas inorgánicos, fungicidas de mercurio inorgánico, yodometano, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotilano, isovalediona, kasugamicina, kresoxim-metilo, azufre de cal, mancobre, mancozeb, maneb, mebenilo, mecarbinzida, mepanipirim, mepronilo, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercurioso, fungicidas de mercurio, metalaxilo, metalaxil-M, metam, metazoxolona, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, benzoato de metilmercurio, dicianidamida de metilmercurio, pentaclorofenóxido de metilmercurio, metiram, metominostrobina, metrafenona, metsulfovax, milneb, fungicidas de morfina, miclobutanilo, miclozolina, N-(etilmercurio)-p-toluensulfonanilida, nabam, natamicina, nitroestireno, nitrotal-isopropilo, nuarimol, OCH, octilina, ofurace, fungicidas de organomercurio, fungicidas de organofósforo, fungicidas de organotina, 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 polimérico, polioxinas, polioxorim, fungicidas de polisulfuro, azida de potasio, polisulfuro de potasio, tiocianato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propinab, 5 proquinazid, protiocarb, protioconazol, piracarbolido, piraclostrobina, fungicidas de pirazol, pirazofos, fungicidas de piridina, piridinitrilo, pirifenox, pirimetanilo, fungicidas de pirimidina, piroquilon, piroxiclor, piroxifur, fungicidas de pirrol, quinacetol, quinazamida, quinconazol, fungicidas de quinolina, fungicidas de quinona, fungicidas de quinoxalina, quinoxifeno, quintozeno, rabenzazol, salicilanilida, siltiofam, simeconazol, azida de sodio, ortofenilfenóxido de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, polisulfuro de sodio, espiroxamina, estreptomina, fungicidas de estrobilurina, fungicidas 10 de sulfonanilida, azufre, sultropen, TCMTB, tebuconazol, teclotalam, tecnazeno, tecoram, tetraconazol, tiabendazol, tiadifluor, fungicidas de tiazol, ticiofeno, tifulzamida, fungicidas de tiocarbamato, tioclorfenfim, tiomersal, tiofanato, tiofanato de metilo, fungicidas de tiofeno, tioquinox, tiram, tiadinilo, tioximida, tivedo, tolclfosmetilo, tolnaftato, tolilfluanaida, acetato de tolimercurio, triadimefon, triadimenol, triamifos, triarimol, triazbutilo, fungicidas de triazina, fungicidas de triazol, triazóxido, óxido de tributiltina, triclamida, triciclazol, tridamorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, fungicidas sin clasificar, ácido undecilénico, uniconazol, fungicidas de urea, validamicina, fungicidas de 15 valinamida, vinclozolina, zarilamida, naftenato de cinc, zineb, ziram, zoxamida y sus mezclas.

**Herbicidas:** un herbicida es un pesticida usado para eliminar plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos eliminan objetivos específicos dejando la cosecha deseada relativamente sin perjudicar. Algunos de éstos actúan interfiriendo con el crecimiento de las malas hierbas y a menudo se basan en hormonas vegetales. Los herbicidas usados para limpiar suelos improductivos no son selectivos y eliminan todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los 20 herbicidas se usan ampliamente en la agricultura y en el mantenimiento de terrenos con césped. Se aplican en programas de control total de la vegetación (TVC) para el mantenimiento de autopistas y de vías férreas. Se usan unas cantidades menores en la silvicultura, en sistemas de pastos y en la gestión de áreas de reservas naturales. A continuación se recogen diversos herbicidas adecuados:

- el 2,4-D, un herbicida de hoja ancha del grupo fenoxi usado en la producción de césped y de cosechas en campos sin labranza. Ahora se usa principalmente en una mezcla con otros herbicidas que actúan como sinérgicos, es el herbicida más ampliamente usado en el mundo, el tercero más habitualmente usado en los Estados Unidos. Es un ejemplo de una auxina sintética (hormona vegetal).
- la atrazina, un herbicida de triazina usado en el maíz y el sorgo para el control de las malas hierbas de hoja ancha y las gramas. Todavía se usa debido a su bajo coste y porque funciona bien como sinérgico cuando se usa con otros herbicidas, es un inhibidor del fotosistema II.
- el clopiralid, un herbicida de hoja ancha del grupo de la piridina, usado principalmente en césped, en pastizales y para el control de los cardos perjudiciales. Es famoso por su capacidad para persistir en el fertilizante. Es otro ejemplo de una auxina sintética.
- la dicamba, un herbicida persistente de hoja ancha activo en el suelo, usado en el césped y el maíz de campo. Es otro ejemplo de una auxina sintética.
- el glifosato, un herbicida sistémico no selectivo (elimina cualquier tipo de planta) usado en el efecto de quemado sin labranza y para el control de las malas hierbas en los cultivos que están modificados genéticamente para resistir sus efectos. Es un ejemplo de un inhibidor de la EPSP.
- el imazapir, un herbicida no selectivo usado para el control de un amplio abanico de malas hierbas que incluyen anuales terrestres y malas hierbas y plantas de hoja ancha, especies leñosas y especies ribereñas y acuáticas emergentes.
- el imazapic, un herbicida selectivo para el control tanto pre- como post-emergente de algunas malas hierbas anuales y perennes y de algunas malas hierbas de hoja ancha. El imazapic elimina las plantas mediante la inhibición de la producción de los aminoácidos de cadena ramificada (valina, leucina e isoleucina), que son necesarios para la síntesis proteica y el crecimiento celular.
- el metoalacr, un herbicida pre-emergente ampliamente usado para el control de malas hierbas anuales en el maíz y el sorgo; para estos usos ha sustituido ampliamente a la atrazina.
- el paraquat, un herbicida de contacto no selectivo usado en el efecto de quemado sin labranza y en la eliminación aérea de plantaciones de marihuana y de coca. Tiene una mayor toxicidad aguda para las personas que cualquier otro herbicida en su amplio uso comercial.
- el picloram, un herbicida de piridina usado fundamentalmente para controlar los árboles no deseados en pastos y lindes de campos. Es otra auxina sintética.
- el 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 las larvas de los insectos. Los insecticidas se usan en agricultura, en medicina, en la industria y en el entorno doméstico. A continuación se mencionan algunos insecticidas adecuados:

- los insecticidas clorados tales como, por ejemplo, camfeclor, DDT, hexaclorociclohexano, gamma-hexaclorociclohexano, metoxiclor, pentaclorofenol, TDE, aldrino, clordano, clordecona, dieldrino, endosulfano, endrino, heptaclor, mirex y sus mezclas;
- compuestos organofosforados, tales como, por ejemplo, acefato, azinfosmetilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos,

clorpirifosmetilo, diazinona, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etoprop, fenamifos, fenitroion, fention, fostiazato, malation, metamidofos, metidation, metilparation, mevinfos, naled, ometoato, oiydemetonmetilo, parationa, forato, fosalona, fosmet, fostebupirim, pirimifosmetilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribuios, triclorfon y sus mezclas;

- 5 – carbamatos, tales como, por ejemplo, aldicarb, carbofuran, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo y sus mezclas;
- piretroides, tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina y sus mezclas;
- 10 – compuestos derivados de toxinas vegetales, tales como, por ejemplo, derris (rotenona), piretrum, neem (azadiractina), nicotina, cafeína y sus mezclas.

Rodenticidas: los rodenticidas son una categoría de productos químicos para el control de plagas destinados a eliminar los roedores. Los roedores son difíciles de eliminar con venenos debido a que sus hábitos de alimentación reflejan su lugar como carroñeros. Se comerían un pequeño bocado de algo y esperarían, y si no se ponen enfermos, continuarían comiendo. Un rodenticida eficaz no debe tener sabor ni olor en unas concentraciones letales y debe tener un efecto retardado. A continuación se proporcionan algunos ejemplos de rodenticidas adecuados:

- los anticoagulantes se definen como rodenticidas crónicos acumulativos (la muerte se produce después de entre 1 y 2 semanas tras la ingestión de la dosis letal, raramente antes), de dosis única (segunda generación) o de dosis múltiple (primera generación). La hemorragia interna mortal es causada por una dosis letal de anticoagulantes, tales como brodifacum, cumatetralilo o warfarina. En las dosis eficaces, estas sustancias son antivitaminas K, que bloquean las enzimas K1-2,3-reductasa de epóxido (esta enzima es bloqueada preferentemente por los derivados de la 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina) y K1-reductasa de quinona (esta enzima es bloqueada preferentemente por los derivados de la indandiona), que priva al organismo de su fuente de vitamina K1 activa. Esto da lugar a una disrupción del ciclo de la vitamina K, dando como resultado la incapacidad para producir los factores esenciales de la coagulación sanguínea (principalmente los factores de la coagulación II (protrombina), VII (proconvertina), IX (el factor de Christmas) y X (el factor de Stuart)). Además de esta disrupción metabólica específica, las dosis tóxicas de los anticoagulantes 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina e indandiona causan daños en los vasos sanguíneos más pequeños (capilares), aumentando su permeabilidad, provocando unas hemorragias internas difusas. Estos efectos son graduales; se desarrollan en el transcurso de días y no están acompañados por ninguna percepción nociceptora, tal como dolor o agonía. En la fase final de la intoxicación, el roedor exhausto se colapsa en un choque circulatorio hipovolémico o una anemia grave y muere con calma. Los anticoagulantes rodenticidas son agentes de la primera generación (del tipo 4-hidroxycumarina: warfarina, cumatetralilo; del tipo indandiona: pindona, difacinona, clorofacinona), que generalmente requieren unas concentraciones mayores (habitualmente de entre el 0,005 y el 0,1 %), una ingesta continua durante días con objeto de que se acumule la dosis letal, poco activos o inactivos después de una única ingesta y menos tóxicos que los agentes de la segunda generación, que son derivados de la 4-hidroxycumarina (difenacum, brodifacum, bromadiolona y flocoumafeno) o de la 4-hidroxi-1-benzotiazin-2-ona (4-hidroxi-1-tiacumarina, en ocasiones denominada incorrectamente 4-hidroxi-1-tiocumarina, para la causa véanse los compuestos heterocíclicos), a saber, la difetialona. Los agentes de la segunda generación son bastante más tóxicos que los agentes de la primera generación, generalmente se aplican en unas concentraciones más bajas en cebos (habitualmente del orden de entre el 0,001 y el 0,005 %) y son letales después de una única ingestión del cebo, y también son eficaces contra las razas de roedores que se han hecho resistentes a los anticoagulantes de primera generación; por lo tanto, los anticoagulantes de segunda generación se denominan a menudo "superwarfarinas". En ocasiones, los rodenticidas anticoagulantes están potenciados por un antibiótico, lo más habitualmente por sulfaquinoxalina. El objetivo de esta asociación (por ejemplo, 0,05 % de warfarina + 0,02 % de sulfaquinoxalina, 0,005 % de ordifenacum + 0,02 % de sulfaquinoxalina, etc.) es que el antibiótico/agente bacteriostático suprima la microflora simbiótica intestinal que representa una fuente de vitamina K. Por lo tanto, las bacterias simbióticas son eliminadas o se impide su metabolismo, y su producción de vitamina K disminuye, un efecto que lógicamente contribuye a la acción de los anticoagulantes. Pueden usarse agentes antibióticos distintos a la sulfaquinoxalina, por ejemplo, cotrimoxazol, tetraciclina, neomicina o metronidazol. Una sinergia adicional usada en los 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 forma típica usada es, por ejemplo, 0,025-0,05 % de warfarina + 0,01 % de colecalciferol. En algunos países existen incluso rodenticidas tricomponente fijos, es decir, anticoagulante + antibiótico + vitamina D, por ejemplo, 0,005 % de difenacum + 0,02 % de sulfaquinoxalina + 0,01 % de colecalciferol. Las asociaciones de un anticoagulante de segunda generación con un antibiótico y/o vitamina D se consideran eficaces incluso frente a las razas de roedores más resistentes, aunque algunos anticoagulantes de la segunda generación (a saber, el brodifacum y la difetialona), en unas concentraciones de cebo de entre el 0,0025 y el 0,005 % son tan tóxicos que no existe ninguna raza conocida de roedores resistente, e incluso los roedores resistentes a cualquier otro derivado son exterminados de forma fiable mediante la aplicación de estos anticoagulantes, los más tóxicos.
- 60 – se ha sugerido la vitamina K1 y se ha usado con éxito como antídoto para mascotas o seres humanos que tanto accidental como intencionadamente (envenenamientos de mascotas, intentos suicidas) se han expuesto a venenos anticoagulantes. Además, dado que algunos de estos venenos actúan inhibiendo las funciones hepáticas, y en las fases progresivas de envenenamiento, numerosos factores de la coagulación sanguínea, así como su ausencia en

el volumen total de sangre circulante, una transfusión sanguínea (opcionalmente con los factores de la coagulación presentes) puede salvar la vida de una persona que involuntariamente los haya ingerido, lo que es una ventaja con respecto a otros venenos más antiguos.

- 5 – los fosfuros metálicos se han usado como un medio para eliminar roedores, y son considerados rodenticidas de acción rápida y dosis única (la muerte se produce habitualmente entre 1 y 3 días después de la ingestión de un único cebo). Se deja un cebo que consiste en comida y un fosfuro (habitualmente fosfuro de cinc), donde los roedores puedan comerlo. El ácido del sistema digestivo del roedor reacciona con el fosfuro para generar el gas tóxico fosfina. 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 los ratones domésticos y de campo;
  - 10 los cebos de fosfuro de cinc también son más baratos que la mayoría de los anticoagulantes de segunda generación, por lo que en ocasiones, en los casos en los que hay una gran infestación de roedores, su población es reducida inicialmente con la aplicación de cantidades copiosas de un cebo de fosfuro de cinc, y el resto de la población que sobrevive al veneno inicial de acción rápida, es erradicada a continuación mediante una alimentación prolongada con un cebo anticoagulante. Por el contrario, los roedores individuales que sobreviven al envenenamiento con el cebo anticoagulante (la población en reposo) pueden ser erradicados con un precebado con un cebo no tóxico durante una o dos semanas (esto es importante para que superen la timidez frente al cebo y para que los roedores se habitúen a alimentarse en áreas específicas al ofrecer un alimento específico, especialmente cuando se erradican ratas) y aplicando posteriormente un cebo envenenado del mismo tipo al usado en al precebado hasta que se consume todo del cebo (habitualmente entre 2 y 4 días). Estos métodos de alternancia de rodenticidas con diferentes modos de acción proporcionan una erradicación real o una erradicación de prácticamente el 100 % de la población de roedores en la zona si la aceptación/palatabilidad del cebo es buena (es decir, los roedores se alimentan del cebo con facilidad).
  - 15 – los fosfuros son más bien venenos de rata de acción rápida, que dan como resultado la muerte de las ratas habitualmente en zonas abiertas, en lugar de en los edificios afectados. Algunos ejemplos típicos son fosfuro de aluminio (únicamente fumigante), fosfuro de calcio (únicamente fumigante), fosfuro de magnesio (únicamente fumigante) y fosfuro de cinc (en cebos). El fosfuro de cinc se añade típicamente a los cebos para roedores en unas cantidades de aproximadamente entre el 0,75 y el 2 %. Los cebos tienen un olor fuerte y picante a ajo, característico de la fosfina liberada mediante hidrólisis. El olor atrae (o, al menos no repele) a los roedores, pero tiene un efecto repulsivo sobre otros mamíferos; sin embargo, las aves (particularmente los pavos salvajes), no son sensibles al olor y se alimentan del cebo, convirtiéndose por lo tanto en un daño colateral.
  - 20 – La hipercalcemia. Los calciferoles (vitaminas D), el colecalciferol (la vitamina D3) y el ergocalciferol (la vitamina D2) se usan como rodenticidas que son tóxicos para los roedores por la misma razón por la que son beneficiosos para los mamíferos: afectan a la homeostasis del calcio y del fosfato en el cuerpo. Las vitaminas D son esenciales en cantidades ínfimas (unas pocas UI por kilogramo de peso corporal al día, lo que es tan solo una fracción de un miligramo), y como la mayoría de las vitaminas liposolubles, son tóxicas en dosis mayores ya que fácilmente dan como resultado la denominada hipervitaminosis que es, dicho de una forma simple, un envenenamiento por la vitamina. Si el envenenamiento es lo suficientemente grave (esto es, si la dosis del tóxico es lo suficientemente alta), finalmente produce la muerte. En los roedores que consumen el cebo rodenticida, causa una hipercalcemia por el aumento del nivel de calcio, fundamentalmente por un aumento en la absorción de calcio desde los alimentos, movilizándolo el calcio fijado en la matriz ósea a una forma ionizada (fundamentalmente el catión monohidrogenocarbonato de calcio, unido parcialmente a las proteínas plasmáticas,  $[CaHCO_3]^+$ ) que circula disuelto en el plasma sanguíneo, y después de la ingestión de una dosis letal, los niveles de calcio libre aumentan lo suficiente, de forma que los vasos sanguíneos, los riñones, la pared estomacal y los pulmones son mineralizados/calcificados (formación de calcificados, cristales de sales/complejos de calcio en los tejidos, por lo tanto dañándolos), dando lugar además a problemas cardíacos (el miocardio es sensible a las variaciones de los niveles de calcio libre, que afectan tanto a la contractilidad del miocardio como a la propagación de la excitación entre las aurículas y los ventrículos) y hemorragias (debido al daño capilar) y posiblemente una insuficiencia renal. Se considera que es una dosis única o acumulativa (dependiendo de la concentración usada; la concentración habitual de cebo del 0,075 % es letal para la mayoría de los roedores después de una única ingesta de porciones mayores del cebo), subcrónica (la muerte se produce normalmente entre varios días y una semana después de la ingestión del cebo). Las concentraciones aplicadas son un 0,075 % de colecalciferol y un 0,1 % de ergocalciferol cuando se usan individualmente. Una característica importante de la toxicología de los calciferoles es que son sinérgicos con los tóxicos anticoagulantes. Esto significa que las mezclas de anticoagulantes y calciferoles en el mismo cebo son más tóxicas que la suma de las toxicidades del anticoagulante y del calciferol en el cebo, por lo que puede conseguirse un efecto masivo de hipercalcemia con un contenido sustancialmente inferior de calciferol en el cebo, y viceversa. Se observan unos efectos anticoagulantes/hemorrágicos más pronunciados si está presente el calciferol. Esta sinergia se usa fundamentalmente en los cebos con poco calciferol debido a que las concentraciones eficaces de los calciferoles son más caras que las concentraciones eficaces de la mayoría de los anticoagulantes. Históricamente, la verdadera primera aplicación del calciferol en un cebo rodenticida fue, de hecho, el producto de Sorex Sorex® D (con una fórmula diferente al actual Sorex® D) allá por los principios de los años 70, que contiene un 0,025 % de warfarina + un 0,1 % de ergocalciferol. Hoy en día, Sorex® CD contiene una combinación de un 0,0025 % de difenacum + un 0,075 % de colecalciferol. Se comercializan otros numerosos productos comerciales que contienen bien entre un 0,075 y un 0,1 % de calciferoles (por ejemplo, Quintox®, que contiene un 0,075 % de colecalciferol) solos, o una combinación de entre un 0,01 y un 0,075 % de calciferol con un anticoagulante.
  - 25
  - 30
  - 35
  - 40
  - 45
  - 50
  - 55
  - 60
  - 65

Acaricidas, molusquicidas y nematocidas: los acaricidas son pesticidas que eliminan los ácaros. Todos los acaricidas antibióticos, los acaricidas de carbamato, los acaricidas de formamidina, los reguladores del crecimiento de los ácaros, el organocloro, la permetrina y el organofosfato pertenecen a esta categoría. Los acaricidas molusquicidas son pesticidas usados para el control de los 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 eliminar los nematodos parásitos (un filo de gusano). Un nematocida se obtiene a partir de la torta de las semillas del nimbo de la India; lo cual es el residuo de las semillas del nimbo después de la extracción del aceite. El árbol del nimbo se conoce con diversos nombres en el mundo, pero fue cultivado por primera vez en la India desde tiempos remotos.

Antimicrobianos: en los siguientes ejemplos se proporcionan algunos antimicrobianos adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención. Los desinfectantes bactericidas más usados son aquellos que aplican

- cloro activo (es decir, hipocloritos, cloraminas, dicloroisocianurato y tricloroisocianurato, cloro húmedo, dióxido de cloro, etc.),
- oxígeno activo (peróxidos, tales como ácido peracético, persulfato de potasio, perborato de sodio, percarbonato de sodio y perhidrato de urea),
- yodo (povidona yodada (povidona-yodo, Betadine), solución de Lugol, tintura de yodo, tensioactivos yodados no iónicos),
- alcoholes concentrados (fundamentalmente etanol, 1-propanol, denominado también n-propanol, y 2-propanol, denominado isopropanol, y las mezclas de los mismos; además, se usan 2-fenoxietanol y 1- y 2-fenoxipropanoles),
- sustancias fenólicas (tales como fenol (denominado también "ácido carbólico"), cresoles (denominados "Lisol" en combinación con jabones de potasio líquidos), fenol halogenado (clorado, bromado), tal como hexaclorofeno, triclosan, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, dibromol y las sales de los mismos),
- tensioactivos catiónicos, tales como algunos cationes de amonio cuaternario (tales como cloruro de benzalconio, bromuro o cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de bencetonio) y otros, compuestos no cuaternarios, tales como clorhexidina, glucoprotamina, octenidina dihidrocloruro, etc.),
- oxidantes fuertes, tales como soluciones de ozono y de permanganato,
- metales pesados y sus sales, tales como plata coloidal, nitrato de plata, cloruro de mercurio, sales de fenilmercurio, sulfato de cobre, oxiclورو de cobre, etc. Los metales pesados y sus sales son los bactericidas más tóxicos y más peligrosos medioambientalmente, y por lo tanto, su uso está fuertemente suprimido o prohibido; además, también
- ácidos fuertes apropiadamente concentrados (los ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, amidosulfúrico, toluensulfónico) y
- los álcalis (hidróxidos de sodio, de potasio, de calcio) entre  $\text{pH} < 1$  o  $> 13$ , particularmente por debajo de unas elevadas temperaturas (por encima de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) destruyen las bacterias.

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

- algunas preparaciones de cloro apropiadamente diluidas (por ejemplo, solución de Daquin, una solución al 0,5 % de hipoclorito de sodio o de potasio, un pH ajustado hasta entre pH 7 y 8, o una solución a entre el 0,5 y el 1 % de bencensulfocloramida de sodio (cloramina B)), algunas
- preparaciones de yodo, tales como povidona yodada en diversas formas galénicas (ungüentos, soluciones, vendajes de heridas), en el pasado, también la solución de Lugol,
- peróxidos como soluciones de perhidrato de urea y soluciones de ácido peracético a entre el 0,1 y el 0,25 % con el pH tamponado
- alcoholes con o sin aditivos antisépticos, usados fundamentalmente para la antisepsis cutánea
- ácidos orgánicos débiles, tales como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido láctico y ácido salicílico
- algunos compuestos fenólicos, tales como hexaclorofeno, triclosan y dibromol, y
- compuestos activos catiónicos, tales como benzalconio a entre el 0,05 y el 0,5 %, clorhexidina a entre el 0,5 y el 4 %, soluciones de octenidina a entre el 0,1 y el 2 %.

Los antibióticos bactericidas destruyen las bacterias; los antibióticos bacteriostáticos únicamente ralentizan su crecimiento o su reproducción. La penicilina es un bactericida, al igual que las cefalosporinas. Los antibióticos aminoglucósidos pueden actuar tanto de una forma bactericida (disruptiendo el precursor de la pared celular, dando lugar a la lisis) como de una forma bacteriostática (conectándose a la subunidad ribosómica 30s y reduciendo la fidelidad de la traducción, dando lugar a una síntesis proteica imprecisa). Otros antibióticos bactericidas según la presente invención incluyen las fluoroquinolonas, los nitrofuranos, la vancomicina, las monobactamas, el cotrimoxazol y el metronidazol. Los biocidas preferidos se seleccionan entre el grupo que consiste en oxifluorfenol, glifosato,

tebucanazol, desmedifam, fenmedifam, etofumesat y sus mezclas.

Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son los emolientes.

5 Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos un emoliente capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estos emolientes son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si un emoliente no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

10 Un emoliente es un material que ablanda, suaviza, suministra, recubre, lubrica, humedece o limpia la piel. Un emoliente típicamente cumple diversos de estos objetivos, tales como suavizar, humedecer y lubricar la piel. Los preferidos se seleccionan entre los basados en petróleo, los del tipo éster de ácido graso, los del tipo etoxilato de alquilo, los etoxilatos de éster de ácido graso, los del tipo alcohol graso, los del tipo polisiloxano, o las mezclas de los mismos.

15 Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son los pigmentos. Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos un pigmento capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estos pigmentos son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si un pigmento no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

20 Los pigmentos preferidos según la invención son los pigmentos adecuados y aprobados para fines cosméticos. Algunos ejemplos incluyen rojo cochinilla A (C.I. 16255), azul patente V (C.I. 42051), indigotina (C.I. 73015), clorofilina (C.I. 75810), amarillo quinolina (C.I. 47005), dióxido de titanio (C.I. 77891), azul indantreno RS (C.I. 69800) y laca de rubia roja (C.I. 58.000). Estos pigmentos se usan normalmente en unas concentraciones de entre el 0,001 y el 0,1 % en peso, basadas en la mezcla como un todo.

Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son los ingredientes cosméticamente activos.

25 Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos un ingrediente cosméticamente activo capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estos ingredientes cosméticamente activos son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si unos ingredientes cosméticamente activos no aseguran una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

30 Algunos cuerpos oleosos específicamente adecuados compatibles cosméticamente se describen en Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika [Fundamentals and formulations of cosmetics], 2ª edición, Verlag Hiithig, Heidelberg, págs. 319-355, al cual se hace aquí referencia.

35 Algunos ingredientes cosméticamente activos son, por ejemplo, agentes de pigmentación de la piel y el cabello, agentes de bronceado, blanqueantes, sustancias endurecedoras de la queratina, principios activos antimicrobianos, principios activos fotofiltros, principios activos repelentes, sustancias hiperémicas, sustancias queratolíticas y queratoplásticas, principios activos anticaspa, antiflogísticos, sustancias queratinizantes, principios activos que tienen un efecto antioxidante y/o un efecto capturador de radicales libres, sustancias suavizantes o humectantes de la piel, principios activos relipemiantes, principios activos desodorantes, principios activos seboestáticos, extractos vegetales, principios activos antieritematosos o antialérgicos, y las mezclas de los mismos.

40 Los principios activos bronceadores artificiales de la piel que son adecuados para el bronceado de la piel sin una radiación natural o artificial con rayos UV son, por ejemplo, dihidroxiacetona, aloxano y extracto de cáscara de nuez. Algunas sustancias endurecedoras de la queratina adecuadas son generalmente principios activos que también se usan en antiperspirantes, tales como, por ejemplo, sulfato de potasio y aluminio, hidroxiclорuro de aluminio, lactato de aluminio, etc. Los principios activos antimicrobianos se usan con objeto de destruir los microorganismos y/o de inhibir su crecimiento, y por lo tanto sirven tanto como conservantes y también como una sustancia desodorante que reduce el desarrollo o la intensidad del olor corporal. Éstos incluyen, por ejemplo, los conservantes habituales conocidos por la persona experta en la materia, tales como ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, imidazolidinilurea, formaldehído, ácido sórbico, ácido benzoico, ácido salicílico, etc. Algunas sustancias desodorantes de este tipo son, por ejemplo, ricinoleato de cinc, triclosan, alquilolamidas del ácido undecilénico, citrato de trietilo, clorhexidina, etc. Algunos principios activos fotofiltros adecuados son las sustancias que absorben los rayos UV en la región del UV-B y/o del UV-A. Algunos filtros UV adecuados son los especificados más arriba. También son adecuados los ésteres del ácido p-aminobenzoico, los ésteres del ácido cinámico, las benzofenonas, los derivados del canfor y los pigmentos que detienen los rayos UV, tales como dióxido de titanio, talco y óxido de cinc. Algunos principios activos repelentes adecuados son los compuestos que son capaces de disuadir o alejar determinados animales, en particular insectos,

de las personas. Éstos incluyen, por ejemplo, 2-etil-1,3-hexanodiol, N,N-dietil-m-toluamida, etc. Algunas sustancias hiperémicas adecuadas que estimulan el flujo sanguíneo a través de la piel son, por ejemplo, aceites esenciales, tales como de pino enano, de lavanda, de romero, de baya de enebro, extracto de castaño de indias, extracto de hoja de abedul, extracto de flor de heno, acetato de etilo, canfor, mentol, aceite de menta, extracto de romero, aceite de eucalipto, etc. Algunas sustancias queratolíticas y queratoplásticas adecuadas son, por ejemplo, ácido salicílico, tioglicolato de calcio, ácido tioglicólico y sus sales, azufre, etc. Algunos principios activos anticaspa adecuados son, por ejemplo, azufre, monooleato de sorbitano de polietilenglicol de azufre, polietoxilato de ricinol de azufre, piritiona de cinc, piritona de aluminio, etc. Algunos antiflogísticos adecuados que contrarrestar las irritaciones de la piel, por ejemplo, alantoína, bisabolol, dragosantol, extracto de camila, pantenol, etc.

10 Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son los ingredientes farmacéuticamente.

Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos un ingrediente farmacéuticamente capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estos ingredientes farmacéuticamente son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si un ingrediente farmacéuticamente no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

En principio, todas las sustancias activas farmacéuticas y los profármacos son adecuados para el uso de los componentes lipófilos según la invención. Éstos incluyen benzodiazepinas, antihipertensores, vitaminas, citostáticos, en particular taxol, anestésicos, neurolépticos, antidepresivos, antibióticos, antimicóticos, fungicidas, quimioterapéuticos, urologías, inhibidores de la agregación de los trombocitos, sulfonamidas, espasmolíticos, hormonas, inmunoglobulinas, sueros, agentes terapéuticos para la tiroides, agentes, antiparkinsonianos y otros agentes antihipericinéticos, oftálmicos, preparaciones para neuropatías, reguladores del metabolismo del calcio, relajantes musculares, narcóticos, antilipémicos, agentes terapéuticos hepáticos, agentes coronarios, cardiacos, inmunoterapéuticos, péptidos reguladores y sus inhibidores, hipnóticos, sedantes, agentes ginecológicos, antigotosos, agentes fibrinolíticos, preparaciones enzimáticas y proteínas de transporte, inhibidores enzimáticos, eméticos, agentes promotores de la circulación, diuréticos, diagnósticos, corticoides, colinérgicos, sustancias terapéuticas de las vías biliares, antiasmáticos, broncolíticos, bloqueantes de los receptores beta, antagonistas del calcio, inhibidores de la ECA, antiarterioscleróticos, antiinflamatorios, anticoagulantes, antihipotensores, antihipoglicémicos, antihipertónicos, antifibrinolíticos, antiepilépticos, antieméticos, antidotos, antidiabéticos, antiaritmicos, antianémicos, antialérgicos, antihelmínticos, analgésicos, analépticos, antagonistas de la aldosterona y agentes adelgazantes. Algunos ejemplos de sustancias farmacéuticas activas adecuadas son, en particular, las sustancias activas mencionadas en los párrafos 0105 hasta 0131 del documento US2003/0157170.

El componente lipófilo comprende preferentemente una sustancia auxiliar farmacéuticamente aceptable. Son de aceptabilidad farmacéutica las sustancias auxiliares que son conocidas por su uso en el campo de la farmacia, la tecnología alimentaria y los campos relacionados, en particular, las sustancias auxiliares recogidas en la Farmacopea pertinente (por ejemplo, DAB, Ph. Eur., BP, NF), así como otras sustancias auxiliares cuyas propiedades no excluyen un uso fisiológico.

Algunas sustancias auxiliares cosmética y farmacéuticamente aceptables adecuadas se describen en Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete [Lexicon of the auxiliaries for pharmacy, cosmetics and related fields], 4ª edición, Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996.

40 Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son las composiciones usadas para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias.

Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos una composición usada para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, éstas son composiciones usadas para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias, son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si una composición usada para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

Algunas composiciones adecuadas usadas para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias son, por ejemplo, quelantes de metales pesados y de iones de dureza (aditivos), agentes inhibidores de incrustaciones, agentes inhibidores de la corrosión, agentes desfloculantes/dispensadores, agentes eliminadores de manchas, agentes estabilizantes del blanqueado, agentes protectores de ingredientes de peróxígeno lábil, agentes mejoradores del fotoblanqueamiento, agentes espesantes/modificadores de la viscosidad, agentes para la modificación del crecimiento cristalino, agentes para la modificación de lodos, agentes para la modificación de la superficie, coadyuvantes de procesado, electrolito, agentes de estabilidad hidrolítica, agentes de alcalinidad, y similares. Los componentes lipófilos son compuestos que también son útiles para determinadas aplicaciones industriales, tales como limpiadores ácidos, grabado de aluminio, limpieza de calderas, tratamiento del agua, lavado de botellas, modificación del cemento, limpiadores lácteos, desalinización, maquinaria electroquímica, electrogalvanizado, terminación de metales,

evaporaciones de molinos de papel, tratamiento del agua de un campo petrolífero, blanqueamiento de pulpa de papel, dispersión de pigmentos, portador de metales trazadores para fertilizantes, irrigación, y limpieza de circuitos y similares.

5 Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son las composiciones de tratamiento textil.

Preferiblemente, los componentes lipófilos comprenden al menos una composición de tratamiento textil capaz de disolver los poliisocianatos empleados en la etapa b). Más preferentemente, estas composiciones de tratamiento textil son capaces de disolver los poliisocianatos sin ningún disolvente ni/o sustancia auxiliar externa. Si una composición de tratamiento textil no asegura una solubilidad adecuada de los poliisocianatos, existe la opción de superar este inconveniente mediante el uso de unos promotores de la solubilidad adecuados.

Algunas composiciones de tratamiento textil adecuadas son las composiciones suavizantes, tales como suavizantes líquidos de telas, aclarados suavizantes de telas, láminas suavizantes de telas, papeles tejidos, toallitas de papel, toallitas faciales, compresas, papel higiénico y similares.

15 Una clase adicional de componentes lipófilos que pueden ser encapsulados son las vitaminas. Algunas vitaminas y provitaminas adecuadas insolubles en agua son, por ejemplo, vitamina A, acetato de vitamina A, vitamina D, vitamina E, derivados de tocoferol, tales como acetato de tocoferol y vitamina K.

Además, la premezcla (II) comprende al menos un poliisocianato.

20 Los isocianatos son derivados orgánicos sustituidos en el N ( $R-N=C=O$ ) del ácido isocianico ( $HNCO$ ) tautómero en estado libre con ácido cianico. Los isocianatos orgánicos son compuestos en los que el grupo isocianato ( $-N=C=O$ ) está unido a un radical orgánico. Los isocianatos polifuncionales son compuestos con dos o más (por ejemplo, 3, 4, 5, etc.) grupos isocianato en la molécula.

25 Preferiblemente, el poliisocianato empleado en la etapa b) comprende al menos un isocianato difuncional. En una realización especial, el poliisocianato empleado en la etapa b) es seleccionado exclusivamente a partir de los isocianatos difuncionales, los alofanatos, los isocianuratos, las uretdionas o las carbodiimidias de los isocianatos difuncionales y las mezclas de los mismos.

En general, los poliisocianatos adecuados son todos los isocianatos aromáticos, alicíclicos y alifáticos, siempre que tengan al menos dos grupos isocianato reactivos.

30 Preferiblemente, el componente de poliisocianato tiene un contenido promedio de entre 2 y 4 grupos NCO. Se da preferencia al uso de diisocianatos, es decir, ésteres del ácido isocianico con la estructura general  $O=C=N-R'-N=C=O$ , en la que  $R'$  es un radical alifático, alicíclico o aromático.

Los poliisocianatos adecuados se eligen entre los compuestos con entre 2 y 5 grupos isocianato, los prepolímeros de isocianato con un número promedio de entre 2 y 5 grupos isocianato y las mezclas de los mismos. Éstos incluyen, por ejemplo, poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos di-, tri- y superiores.

35 Preferiblemente, el poliisocianato se selecciona entre hexametilén diisocianato (HDI), tetrametilén diisocianato, etilén diisocianato, 1,2-diisocianatododecano, 4-isocianatometil-1,8-octametilén diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, isofozona diisocianato (= 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, IPDI), 2,3,3-trimetilhexametilén diisocianato, 1,4-ciclohexilén diisocianato, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, diciclohexilmetan-4,4'-diisocianato (= metilén-bis(4-ciclohexilisocianato)), 1,3-fenilén diisocianato, 1,4-fenilén diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilén diisocianato y las mezclas isómeras de los mismos, 1,5-naftilén diisocianato, 2,4'- y 4,4'-difenilmetan diisocianato (MOi), mezclas de difenilmetán diisocianatos y homólogos más altamente policíclicos del difenilmetán diisocianato (MDI polimérico), 4,4'-difenilmetán diisocianato hidrogenado (H12MDI), xililén diisocianato (XDI), tetrametilxilol diisocianato (TMXDI), 4,4'-dibencil diisocianato, 4,4'-difenildimetilmetán diisocianato, di- y tetraalquildifenilmetán diisocianatos, diisocianatos de ácidos grasos diméricos, diisocianatos clorados y bromados, 45 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, diisocianatos que contienen fósforo, diisocianatos que contienen azufre, poliisocianatos modificados aniónicamente, isocianato que contiene óxido de polietileno, oligómeros de los poliisocianatos mencionados anteriormente que contienen grupos uretano, alofanato, isocianurato, uretdiona, carbodiimida o biuret, y las mezclas de los mismos.

50 Algunos poliisocianatos clorados y bromados adecuados comprenden poliisocianatos con átomos de halógenos reactivos. Preferiblemente, el poliisocianato clorado y bromado se selecciona entre 1-clorometilfenil 2,4-diisocianato, 1-bromometilfenil 2,6-diisocianato, 3,3-bisclorometil éter 4,4'-difenildiisocianato.

Algunos poliisocianatos adecuados que contienen azufre se obtienen, por ejemplo, mediante la reacción de 2 moles de hexametilén diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o de sulfuro de dihidroxidihexilo.

5 Preferiblemente, los poliisocianatos modificados aniónicamente contienen al menos dos grupos isocianato y al menos un grupo aniónico o aniógeno en la molécula. Algunos grupos aniónicos o aniógenos adecuados son los grupos ácido carboxílico, los grupos ácido sulfónico, los grupos ácido fosfónico y las sales de los mismos. Preferiblemente, los poliisocianatos modificados aniónicamente contienen uno o más de un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo en la molécula. Algunas sales adecuadas son, por ejemplo, las sales de sodio, de potasio y de amonio. Las sales de amonio son especialmente preferidas. Algunas bases preferidas para neutralizar los grupos aniónicos se seleccionan entre, por ejemplo, amoniaco, NaOH, KOH, alquilaminas C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente n-propilamina y n-butilamina, dialquilaminas, preferentemente dietilpropilamina y dipropilmetilamina, trialquilaminas, preferentemente trietilamina y triisopropilamina, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-dietanolaminas, preferentemente metil- o etildietanolamina y dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-etanolaminas.

Algunos poliisocianatos modificados aniónicamente preferidos se obtienen mediante la reacción de los poliisocianatos con ácido 2-(ciclohexilamino)-etansulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propansulfónico.

15 Los poliisocianatos modificados aniónicamente más preferidos se obtienen mediante la reacción de los poliisocianatos con ácido 2-(ciclohexilamino)-etansulfónico y/o con ácido 3-(ciclohexilamino)-propansulfónico, en las que el poliisocianato es delectado a partir del hexametilén diisocianato, del tetrametilén diisocianato, del isoforona diisocianato, del dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, del 2,4- y 2,6-toluilén diisocianato y las mezclas isómeras, difenilmetán diisocianatos, los biurets, los alofanatos y/o los isocianuratos de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

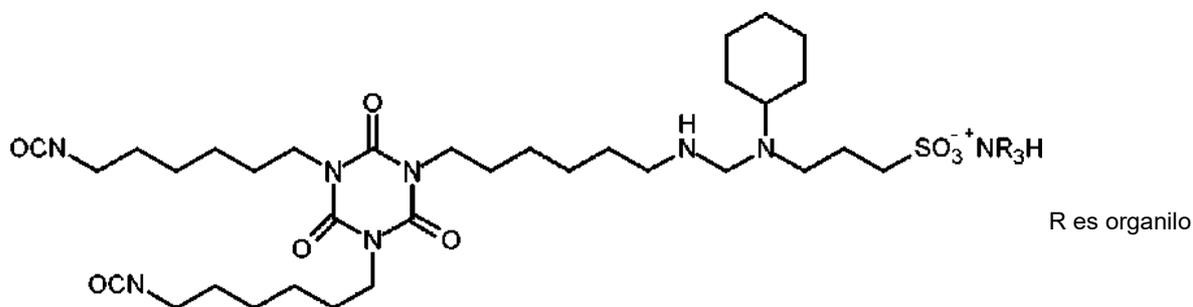
Algunos poliisocianatos modificados aniónicamente adecuados se describen en el documento US 2004/0034162.

Algunos poliisocianatos modificados aniónicamente preferidos tienen

- una funcionalidad promedio de isocianato de al menos 1,8,
- un contenido en grupos isocianato (calculado como NCO; peso molecular = 42) de entre el 4,0 y el 26,0 % en peso,
- 25 – un contenido en grupos sulfonato (calculado como SO<sub>3</sub>; peso molecular = 80) de entre el 0,1 y el 7,7 % en peso y
- opcionalmente, un contenido en unidades de óxido de etileno unidas en cadenas de poliéter (calculado como C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O; peso molecular = 44) de entre el 0 y el 19,5 % en peso, en el que las cadenas de poliéter contienen un promedio estadístico de entre 5 y 55 unidades de óxido de etileno.

30 Algunos poliisocianatos modificados aniónicamente preferidos se seleccionan entre hexametilén diisocianato modificado aniónicamente, hexametilén diisocianato modificado aniónicamente, los isocianuratos modificados aniónicamente del hexametilén diisocianato y las mezclas de los mismos.

Algunos poliisocianatos modificados aniónicamente preferidos son los isocianuratos modificados de hexametilén diisocianato vendidos por Bayer AG con la marca registrada Bayhydur, por ejemplo, BayhydurXP. Tiene la siguiente fórmula:



35 Los poliisocianatos que contienen óxido de polietileno adecuados tienen al menos dos grupos isocianato y al menos un grupo polietileno. Algunos isocianatos que contienen óxido de polietileno se describen, por ejemplo, en el documento US 5.342.556. Estos isocianatos son autoemulsionantes en agua, lo que puede ser ventajoso en el contexto del presente proceso dado que puede ser posible dispensarlo con una etapa de emulsión individual.

40 El poliisocianato comprende preferentemente al menos un poliisocianato, seleccionado entre hexametilén diisocianato, tetrametilén diisocianato, isoforona diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilén diisocianato y las mezclas isómeras de los mismos, 2,4'- y 4,4'-difenilmetan diisocianato, los biurets, los alofanatos y/o los isocianuratos de los poliisocianatos mencionados anteriormente, poliisocianatos modificados aniónicamente, y las

mezclas de los mismos.

En una realización especial, el poliisocianato empleado en la etapa b) comprende dos poliisocianatos estructuralmente diferentes (A) y (B).

5 Algunos poliisocianatos adecuados del tipo (A) son los poliisocianatos no iónicos portadores de al menos dos grupos NCO. Preferiblemente, los poliisocianatos del tipo (A) se seleccionan entre hexametilén diisocianato, tetrametilén diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilén diisocianato y las mezclas isómeras de los mismos, 2,4'- y 4,4'-difenilmetan diisocianato y las mezclas isómeras de los mismos, los biurets, los alofanatos y/o los isocianuratos de los poliisocianatos mencionados anteriormente o las mezclas de los mismos.

10 En particular, los isocianatos del tipo (A) se seleccionan entre hexametilén diisocianato, isofoforona diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, el isocianurato de hexametilén diisocianato o las mezclas de los mismos.

Algunos isocianatos preferidos del tipo (A) disponibles comercialmente son el hexametilén diisocianato vendido por Bayer AG con la marca registrada Desmodur N3200™.

También, algunos isocianatos preferidos disponibles comercialmente del tipo (A) son el isofoforona diisocianato vendido por Bayer AG con la marca registrada Desmodur N3300™.

15 El segundo poliisocianato del tipo (B) es estructuralmente diferente del isocianato del tipo (A). Preferiblemente, el poliisocianato del tipo (B) porta al menos dos grupos NCO y al menos un grupo funcional, seleccionados entre grupos aniónicos/anionogénicos, grupos polietileno y las combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, sin embargo, solo se usan isocianatos modificados aniómicamente como el componente (B) en el presente proceso.

20 Preferiblemente, el poliisocianato (B) se selecciona, en cada caso modificado aniómicamente, entre hexametilén diisocianato, tetrametilén diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilén diisocianato y las mezclas isómeras de los mismos, 2,4'- y 4,4'-difenilmetano diisocianato y las mezclas isómeras de los mismos, los biurets, los alofanatos y/o los isocianuratos de los poliisocianatos mencionados anteriormente o las mezclas de los mismos.

25 En particular, los isocianatos del tipo (B) se seleccionan, en cada caso modificado aniómicamente, entre hexametilén diisocianato, isofoforona diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, el isocianurato de hexametilén diisocianato o las mezclas de los mismos.

30 En una realización preferida, los isocianatos del tipo (A) se seleccionan entre hexametilén diisocianato, isofoforona diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, el isocianurato de hexametilén diisocianato o las mezclas de los mismos y los isocianatos del tipo (B) se seleccionan entre hexametilén diisocianato modificado aniómicamente, isofoforona diisocianato modificado aniómicamente, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato modificado aniómicamente, el isocianurato modificado aniómicamente de hexametilén diisocianato o las mezclas de los mismos.

En una realización preferida adicional, la premezcla (II) comprende al menos un poliisocianato no iónico (A) y al menos un isocianato modificado aniómicamente (B), en la que los diisocianatos modificados aniómicamente (B) contienen preferentemente al menos un grupo ácido sulfónico en la molécula.

35 En particular, el poliisocianato del tipo (A) es hexametilén diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato o una mezcla de los mismos, y el poliisocianato del tipo (B) es hexametilén diisocianato modificado aniómicamente, isocianurato de hexametilén diisocianato modificado aniómicamente, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato modificado aniómicamente o las mezclas de los mismos.

40 La proporción ponderal de los poliisocianatos (A) y (B) está preferentemente en el intervalo de entre 10:1 y 1:10, más preferentemente en el intervalo de entre 5:1 y 1:5 y en particular en el intervalo de entre 3:1 y 1:1.

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

En una realización preferida adicional de la presente invención, el componente lipófilo se usa como el disolvente para la premezcla (II). Preferiblemente, la premezcla (II) no contiene disolventes externos aparte del componente lipófilo.

45 Etapa c)

En la etapa c) se mezclan la premezcla (I) y la premezcla (II) hasta que se forma una emulsión (III). Con objeto de

formar una emulsión (III) en el presente proceso, la premezcla (I) y la premezcla (II) se emulsionan, por ejemplo, mediante la introducción de energía en la mezcla a través de una agitación usando un agitador adecuado hasta que la mezcla emulsiona.

Una realización preferida es un proceso en el que

- 5       – se predefine un intervalo objetivo para el diámetro medio en volumen de las gotitas (fase discontinua) de la emulsión hidrófoba resultante (III),
- se determina el diámetro medio en volumen real de las gotitas de la fase hidrófoba en la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II),
- 10       – se ajusta a la velocidad del agitador y/o el tiempo de agitación de la mezcla hasta que se alcanza el valor objetivo del diámetro medio en volumen de las gotitas de la fase hidrófoba de la emulsión resultante (III), con objeto de obtener el objetivo predefinido del diámetro medio en volumen de las gotitas de la fase hidrófoba.

Se ha encontrado que es favorable si se agita la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) en la etapa c) con una velocidad del agitador de entre 200 rpm y 1.200 rpm, preferentemente de entre 400 y 800 rpm. Esos valores son especialmente favorables si se usa un agitador MIG.

- 15       Se ha encontrado que es favorable si se agita la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) vigorosamente en condiciones de corriente con unas cifras de Reynolds por encima de  $10^3$  durante un periodo de tiempo de únicamente entre varios segundos hasta varios minutos. La mezcla de la etapa c) se agita durante entre 1 y 120 minutos, preferentemente entre 2 minutos y 60 minutos, especialmente entre 5 y 20 minutos.

- 20       Los dispositivos adecuados para controlar el diámetro medio en volumen de las gotitas de la fase discontinua de la emulsión resultante son conocidos por los expertos en la materia. Dichas divisas se basan, por ejemplo, en mediciones de la dispersión de la luz. Las mediciones de la dispersión de la luz adecuadas son conocidas por los expertos en la materia y están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Malvern Instruments, por ejemplo, el Malvern autosizer.

- 25       La velocidad de agitación de la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) en la etapa c) se ajusta para que influya en el tamaño de las gotitas de la fase hidrófoba en la fase acuosa. Después de un periodo de agitación vigorosa se obtiene una emulsión, en la que la premezcla (II) está dispersada en forma de pequeñas gotitas en la solución acuosa de la premezcla (I). Las gotitas de la fase discontinua de la emulsión tienen un diámetro medio en volumen de entre 15 y 88  $\mu\text{m}$ .

La mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) se agita vigorosamente. El agitador preferido son el agitador MIG, el agitador propellers, el agitador paraviscs, el agitador INTERMIG y el agitador isojet.

- 30       El pH se ajusta preferentemente usando bases acuosas, dando preferencia al uso de una solución de hidróxido de sodio (por ejemplo, al 5 % de concentración en peso). Preferiblemente, el pH de la emulsión (III) se ajusta a entre 3 y 12, en particular a entre 4 y 10, y más particular en el intervalo de entre 5 y 10.

- 35       En una realización preferida, la premezcla (II) comprende un poliisocianato (A) que se mezcla con la premezcla (I) hasta que se forma una emulsión. Se añade otro poliisocianato (B) a la emulsión obtenida (III). En otra realización preferida, tanto el poliisocianato (A) como el poliisocianato (B) están contenidos en la premezcla (I). Preferiblemente, primero está contenido el isocianato (A) en la premezcla (II), y se forma una emulsión con la premezcla (I), y se añade el segundo isocianato (B) a la emulsión (III).

#### Etapa d)

- 40       La solución acuosa (IV) comprende al menos una amina polifuncional. A continuación se mencionan algunas aminas adecuadas. En una realización preferida, la solución acuosa comprende una amina bifuncional, preferentemente comprende o consiste al menos en una polietilenoimina.

La emulsión (III) se agita vigorosamente durante un periodo de tiempo de entre únicamente unos pocos segundos hasta varios minutos. Después se añade la solución acuosa (IV) a la emulsión (III) proporcionada en la etapa c).

- 45       En el sentido de la invención, el término amina polifuncional representa aminas que comprenden al menos dos grupos capaces de reaccionar con los grupos NCO, en los que al menos uno de los grupos capaz de reaccionar con grupos NCO es un grupo amino primario o secundario. Cuando la amina polifuncional contiene únicamente un grupo amino primario o secundario, contendrá uno o más grupos funcionales adicionales que son capaces de reaccionar con los grupos NCO en una reacción de polimerización. En principio son adecuados los grupos que contienen un átomo de hidrógeno activo. Los grupos de las aminas polifuncionales que son reactivos frente a los grupos NCO se eligen
- 50       preferentemente entre grupos hidroxilo y grupos amino primarios y secundarios.

La amina polifuncional se selecciona preferentemente entre diaminas, aminoalcoholes, poliaminas poliméricas, guanidinas, melaminas, urea, hidrazinas y las mezclas de los mismos.

5 Algunas diaminas adecuadas son, por ejemplo, 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,3-diamino-1-metilpropano, 1,4-diaminociclohexano, piperazina y las mezclas de las mismas.

Algunos aminoalcoholes adecuados son, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-(N-metilamino)etanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 1-etilaminobutan-2-ol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 4-metil-4-aminopentan-2-ol, etc.

10 Algunas poliaminas poliméricas adecuadas son, en principio, polímeros lineales o ramificados que tienen al menos dos grupos amino primarios o secundarios. Adicionalmente, estos polímeros pueden tener grupos amino terciarios en la cadena polimérica.

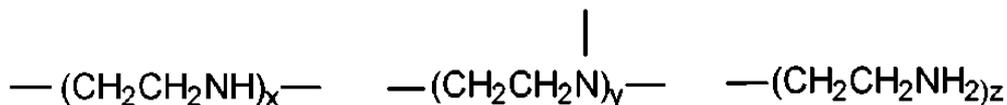
En los procesos según la invención, se usan preferentemente polietilenoiminas con un peso molecular de al menos 500 g/mol, preferentemente de entre 600 y 30.000 o de entre 650 y 25.000 g/mol, y en particular de entre 700 y 10.000 g/mol o de entre 850 y 5.000 g/mol.

15 Se da preferencia a las poliaminas poliméricas que tienen un peso molecular medio en peso de al menos 500 g/mol. Son más preferidas las poliaminas poliméricas que tienen un peso molecular medio en peso de entre 500 y 1.000.000, en particular de entre 650 y 2.000.000, especialmente de entre 700 y 100.000, más especialmente de entre 800 y 50.000.

La poliamina polimérica se selecciona preferentemente entre polialquilenoiminas, polivinilaminas, poliéteraminas, etc. Más preferentemente, la poliamina polimérica se selecciona entre polialquilenoiminas, en particular polietilenoiminas.

20 Algunas polietilenoiminas preferidas son dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, etilenopropileno-triamina, trisaminopropilamina y polietilenoiminas superiores.

En una realización preferida, la poliamina polimérica se selecciona entre polietilenoiminas que tienen un peso molecular medio en peso de al menos 300 g/mol. Algunas polietilenoiminas adecuadas contienen las siguientes unidades repetitivas



25

en las que

x es entre 8 y 1.500, preferentemente entre 10 y 1.000;  
y es entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 5, especialmente 0;  
z es 2 + y.

30 Algunas polietilenoiminas preferidas son las polietilenoiminas lineales, en las que x es entre 8 y 1.500, y es 0 y z es 2.

Algunas polietilenoiminas preferidas disponibles comercialmente son vendidas por BASF SE con la marca registrada Lupasol™ y las marcas registradas Jeffamina de Huntsman, particularmente Lupasol™ PR8515.

35 En los procesos según la invención, se usan preferentemente las polietilenoiminas con un peso molecular de al menos 500 g/mol, preferentemente de entre 600 y 30.000 o de entre 650 y 25.000 g/mol, y en particular de entre 700 y 5.000 g/mol o de entre 850 y 2.500 g/mol.

Se prefiere el uso de la proporción de equivalentes molares de amina (tanto primaria como secundaria) en los equivalentes molares entre la polietilenoimina y el isocianato contenido en el compuesto de isocianato (A) o (A) y (B) de entre 1,0:1,0 y 1,0:1,5, especialmente de entre 1,0:1,05 y 1,0:1,2.

Etapa e)

40 La reacción de poliadición en la etapa e) se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 50 °C, preferentemente de 60 °C, más preferentemente en un intervalo de entre 75 °C y 90 °C y en particular de entre 85 °C y 90 °C, con objeto de asegurar un progreso de la reacción lo suficientemente rápido.

Aquí puede preferirse aumentar la temperatura por fases (por ejemplo, en cada caso en 10 °C) hasta que se complete la reacción.

5 La duración de la reacción depende típicamente de la cantidad de reacción y de la temperatura usada. El periodo de tiempo de la reacción de poliadición varía entre unos pocos minutos y varias horas. Habitualmente, la formación de la microcápsula se estabiliza entre aproximadamente 60 minutos y 6 h o hasta 8 h a las temperaturas definidas más arriba.

Etapa f)

Según la invención, en la etapa f) se requiere la adición de hidroxialquil celulosa a la dispersión obtenida en la etapa e).

10 Además de hidroxialquil celulosas, la dispersión de microcápsula de la invención puede comprender al menos un agente estabilizante que es diferente de las hidroxialquil celulosas. Algunos agentes estabilizantes adicionales adecuados diferentes de las hidroxialquil celulosas se describen a continuación.

15 La relación con hidroxialquil celulosa, el término "alquilo" se define preferentemente como un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado. Algunos ejemplos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> son CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-propilo, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, n-butilo, CH(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, preferentemente metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo o n-hexilo.

20 Algunos ejemplos de grupos hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> son 2-hidroxietilo, 2- y 3-hidroxipropilo, 1-hidroxi-prop-2-ilo, 3- y 4-hidroxibutilo, 1-hidroxibut-2-ilo, 5-hidroxipentilo, 6-hidroxihexilo. Se prefiere el 2-hidroxietilo.

25 Se prefiere la hidroxialquil celulosa, en la que el alquilo es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, particularmente hidroxietil celulosa. Las hidroxialquil celulosas adecuadas pueden ser preparadas mediante la alcoxilación de un material de celulosa mediante métodos conocidos. Por lo tanto, puede hacerse reaccionar una celulosa con óxido de etileno y/ óxido de propileno. La cantidad del óxido de alquileo es preferentemente de entre aproximadamente 0,01 y 5 moles, más preferentemente de entre aproximadamente 0,02 y 3,5 moles, especialmente de entre 0,05 y 2,5 por mol de unidades repetitivas de glucosa en la celulosa empleada.

Preferiblemente, la hidroxialquil celulosa tiene un grado de polimerización (DP) de entre 10 y 5.000, preferentemente de entre 20 y 3.000, en particular de entre 30 y 1.000.

30 Preferiblemente, la hidroxialquil celulosa tiene un grado de sustitución con respecto a los grupos hidroxialquilo (DS) de entre 0,01 y 3, más preferentemente de entre 0,02 y 2, especialmente de entre 0,02 y 1,5.

Algunas hidroxialquil celulosas preferidas disponibles comercialmente son las marcas registradas Natrosol™ y especialmente preferidas las Natrosol™ 250 (n<sup>o</sup> de CAS 9004-62-0) de Herkules Incorporated.

35 En una realización en particular de la invención, la cantidad de hidroxialquil celulosa empleada en la dispersión está en el intervalo de entre el 0,01 % en peso y el 1,2 % en peso, más particularmente en el intervalo de entre el 0,01 % en peso y el 0,6 % en peso, basado en el peso total de la dispersión.

Dado que se emplea una hidroxialquil celulosa como agente estabilizante, también pueden emplearse agentes estabilizantes adicionales. Algunos ejemplos de agentes de estabilización adicionales adecuados son almidones, homopolímeros de acrilato o copolímeros de acrilato.

40 Algunos almidones preferidos disponibles comercialmente son vendidos por National starch, con la marca registrada National 465, Purity W o starch B990.

Algunos polímeros o copolímeros de acrilato preferidos disponibles comercialmente son vendidos por BASF SE con la marca registrada Tinovis CD, Ultrage 300 y Rheocare TTA.

45 Cuando se emplean agentes estabilizantes adicionales, pueden usarse en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 % en peso y aproximadamente el 5,0 % en peso, particularmente entre el 0,5 % en peso y el 4 % en peso, y más particularmente entre el 1 % y el 3 % en peso, basado en el peso total de la dispersión.

El agente estabilizante, en particular la hidroxialquil celulosa, se añade preferentemente a la dispersión una vez que se forman las microcápsulas. No se prefiere añadir el agente estabilizante, en particular la hidroxialquil celulosa, durante la formación de las microcápsulas.

- 5 En una realización especial, la hidroxialquil celulosa se añade a la dispersión de la microcápsula junto con al menos un coadyuvante de dispersión. Algunos ejemplos de coadyuvantes de dispersión adecuados son alcoholes, polioles, mono- y dialquil éter de polioles, aceites y las mezclas de los mismos.

Algunos coadyuvantes de dispersión adecuados son alquilenglicoles, alquilenglicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres, alquilenglicol di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres, polialquilenglicoles, polialquilenglicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres, polialquilenglicol di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres y las mezclas de los mismos.

- 10 El coadyuvante de dispersión se selecciona preferentemente entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, etilenglicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres, etilenglicol di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres, 1,2-propilenglicol, 1,2-propilenglicol mono(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres, 1,2-propilenglicol di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éteres, glicerina, poliglicerinas y las mezclas de los mismos.

Algunos coadyuvantes de dispersión preferidos son glicerina o propanodiol.

- 15 Un aspecto adicional de la invención se refiere al proceso según la invención, en el que las dispersiones de microcápsulas obtenidas como se ha descrito anteriormente pueden secarse para proporcionar las microcápsulas en forma sólida, preferentemente en forma de un polvo.

Eta g)

- 20 Según una realización de la invención, la dispersión de microcápsulas obtenida en la etapa f) puede secarse. Por lo tanto, el proceso según la invención que comprende además g) someter la dispersión de microcápsulas obtenidas en la etapa f) a un secado.

- 25 La dispersión de microcápsulas obtenidas en la etapa f) puede secarse usando las técnicas conocidas en la materia. Por ejemplo, las cápsulas sólidas pueden aislarse mediante una filtración y secarse. El secado de las cápsulas aisladas puede llevarse a cabo mediante un calentamiento, por ejemplo, en un horno o mediante el contacto con una corriente de gas caliente.

Preferiblemente, el secado de la dispersión se lleva a cabo mediante un secado por pulverización o un secado en lecho fluido.

- 30 Las técnicas y los aparatos de secado por pulverización son bien conocidos en la materia. Un proceso de secado por pulverización empuja las cápsulas suspendidas a través de una boquilla hacia una cámara de secado. cápsulas pueden estar atrapadas en un fluido (tal como aire) que se mueve en el interior de una cámara de secado. El fluido (que puede estar calentado, por ejemplo, a una temperatura de entre 150 y 120 °C, más preferentemente de entre 170 °C y 200 °C, y aún más preferentemente de entre 175 °C y 185 °C) causa la evaporación del líquido, dejando atrás las cápsulas secas, que después pueden ser recogidas en el equipo del proceso y procesadas adicionalmente.

- 35 Es convencional mezclar las cápsulas secadas por pulverización con coadyuvantes de fluidez para producir un polvo fluido que no es susceptible de apelmazarse. Algunos coadyuvantes de fluidez incluyen sílices o silicatos, tales como sílices precipitados, pirógenas o coloidales; almidones; carbonato de calcio; sulfato de sodio; celulosa modificada; zeolitas; u otros particulados inorgánicos conocidos en la materia.

- 40 Es bastante habitual, dadas las elevadas temperaturas y las fuerzas de impacto que se encuentran durante un procedimiento de secado por pulverización, que las cápsulas con cubierta de núcleo pierdan parte de su material del núcleo.

- 45 Adicionalmente, puede no ser posible trabajar a unas temperaturas lo suficientemente altas durante un periodo de tiempo lo suficientemente largo como para eliminar toda la humedad de la dispersión, sin comprometer la estabilidad térmica de las cápsulas. Consecuentemente, las cápsulas de poliurea que emergen de un proceso de secado por pulverización, según se describe en el presente documento, pueden contener pequeñas cantidades de aceite superficial, así como humedad residual.

Una realización adicional de la invención se refiere a una dispersión de microcápsulas obtenida mediante el proceso definido más arriba desde la etapa a) hasta la etapa f) en forma de una dispersión acuosa.

Un parámetro importante de la dispersión de microcápsulas de la invención es el peso de la cubierta de las cápsulas en relación con el peso total de las cápsulas. Se expresa en forma del porcentaje del peso de la cubierta con respecto al peso total de las cápsulas (= componente lipófilo encapsulado + material de la cubierta).

5 El porcentaje del peso de la cubierta con respecto al peso total de las cápsulas es de entre el 3 % y el 40 %, particularmente de entre el 5 % y el 25 %, y más particularmente de entre el 10 % y el 20 %.

10 El peso de la cubierta es un parámetro importante en la determinación tanto de la estabilidad de las microcápsulas como de las características de comportamiento de la dispersión de microcápsulas de la presente invención. En particular, el peso de la cubierta con respecto al diámetro medio en volumen de las cápsulas determina las características de liberación de los componentes lipófilos encapsulados. Especialmente, la estabilidad y el comportamiento de las cápsulas está en un intervalo ventajoso si la proporción entre el peso de la cubierta, que se expresa en forma del porcentaje del peso de la cubierta con respecto al peso total de las cápsulas, y el diámetro medio en volumen de la cápsula, es  $\leq 0,7 \mu\text{m}^{-1}$ , preferentemente  $\leq 0,6 \mu\text{m}^{-1}$ , más preferentemente  $\leq 0,5 \mu\text{m}^{-1}$ , y en particular  $\leq 0,2 \mu\text{m}^{-1}$ .

15 Se ha averiguado que la proporción entre el peso de la cubierta y el volumen de la cápsula es un parámetro más fiable que el espesor de la cubierta para el control durante el proceso. Mediante la manipulación de la proporción entre el peso de la cubierta y el volumen de la cápsula, lo que significa controlar simplemente la cantidad de monómeros formadores de la cubierta añadidos durante el proceso de encapsulación, y el diámetro de la cápsula, entre los parámetros descritos más arriba, es posible producir microcápsulas con al menos un componente lipófilo encapsulado que tienen el perfil de liberación requerido a todos los efectos de la invención. Más particularmente, pueden obtenerse  
20 unas microcápsulas que son lo suficientemente mecánicamente robustas, cuando son sometidas a una fuerza de compresión o de cizalla que no excede un valor crítico. Esto permite que los componentes lipófilos encapsulados sean incorporados efectivamente en los productos de aplicación prolongada, tales como barras desodorantes, acondicionadores para el cabello, productos para el cuidado de la piel incluyendo cremas, lociones y productos para el afeitado, mientras conservan la capacidad de ser cizallados mediante un contacto de fricción entre material y material, durante su uso.  
25

Las microcápsulas obtenidas mediante el proceso según la invención tienen normalmente unas proporciones entre el núcleo y la cubierta (p/p) de entre 20:1 y 1:1, preferentemente de entre 5:1 y 2:1 y en particular de entre 4:1 y 3:1.

30 Además, la presente invención se refiere a una dispersión de microcápsula en la que la viscosidad de la dispersión es preferentemente  $\leq 4 \text{ Pa s}$ , más preferentemente está en el intervalo de entre 0,15 y 3 Pa s, cuando se mide con un reómetro, por ejemplo, un instrumento RheoStress TM 1 (ThermoScientific), usando discos rotatorios a una velocidad de cizallamiento de  $21 \text{ s}^{-1}$  a una temperatura de 25 °C.

Preferiblemente, el esfuerzo de ruptura nominal de las microcápsulas, expresada en forma de MPa, está en el intervalo de entre 0,1 y 2 MPa, particularmente de entre 0,2 y 1,5 MPa y más particularmente de entre 0,4 y 1 MPa.

35 Si las microcápsulas de la presente invención están previstas para ser almacenadas en forma de una dispersión, el pH de la dispersión se ajusta a un nivel de entre aproximadamente 5 y 10. Esto puede conseguirse con la adición a una dispersión alcalina de un ácido adecuado, tal como ácido cítrico o ácido fórmico.

La composición de microcápsula puede ser preparada de forma continua o por lotes, preferentemente por lotes.

En una realización adicional, la dispersión de las microcápsulas puede contener componentes no encapsulados, es decir, lipófilos libres, externos a las cápsulas en la dispersión acuosa.

40 Asimismo, es posible que los ingredientes del núcleo migren desde el núcleo de las microcápsulas (es decir, el componente lipófilo y/o los materiales adicionales presentes en el núcleo) hasta la cubierta.

En una realización adicional de la invención, la dispersión de las microcápsulas comprende al menos un conservante con objeto de impedir la contaminación microbiana de las microcápsulas. El conservante puede estar encapsulado y/o puede estar contenido en el medio de suspensión acuoso de la dispersión.

45 Algunos conservantes adecuados incluyen compuestos cuaternarios, compuestos de biguanida, etilhexilglicerina, caprilil glicol, alcohol fenecílico, propanodiol, alcohol undecílico, tocoferol y las mezclas de los mismos.

50 Algunos ejemplos no limitantes de compuestos cuaternarios incluyen cloruros de benzalconio y/o cloruros de benzalconio sustituidos, dialquilo ( $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ ) di(alquilo y/o hidroxialquilo  $\text{C}_{1-4}$ ) de cadena corta cuaternarios, cloruros de N-(3-cloroalil) hexaminio, cloruro de bencetonio, cloruros de metilbencetonio, cloruros de cetilpiridinio, compuestos diéster de amonio cuaternario y las mezclas de los mismos.

Algunos cloruros de benzalconio preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Lonza con la marca registrada Barquat(R), Maquat(R), marcas registradas de Mason, Variquat(R) marcas registradas de Witco/Sherex y Hyamina(R) marcas registradas de Lonza.

5 Algunos dialquil (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>) di(alquilo y/o hidroxialquilo C<sub>1-4</sub>) de cadena corta cuaternarios preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Lonza con la marca registrada Bardac(R).

Algunos cloruros de N-(3-cloroalil) hexaminio preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Dow con la marca registrada Dowicide(R) y Dowicil(R).

Algunos cloruros de bencetonio preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Rohm & Haas con la marca registrada Hyamina(R).

10 Algunos cloruros de metilbencetonio preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Rohm & Haas con la marca registrada Hyamina(R) 10\*.

Algunos cloruros de cetilpiridinio preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Merrell Labs con la marca registrada cloruro de Cepacol.

Algunos ejemplos de compuestos de dialquilo cuaternarios preferidos son cloruros de di(dialquil C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) dimetil amonio.

15 Algunos dialquilos cuaternarios y cloruros de dioctildimetilamonio preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Lonza con la marca registrada Bardac(R) 22 y (Bardac(R) 2050).

20 Los compuestos cuaternarios útiles como conservantes catiónicos y/o agentes antimicrobianos en el presente documento se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en cloruros de dialquildimetilamonio, cloruros de alquildimetilbencilamonio, cloruros de dialquilmtilbencilamonio, y las mezclas de los mismos. Otros compuestos antimicrobianos activos catiónicos útiles en el presente documento incluyen cloruro de diisobutilfenoxietoxietil dimetilbencilamonio y cloruro de (metil)diisobutilfenoxietoxietil dimetilbencilamonio (es decir, cloruros de metilbencetonio).

Algunos compuestos cuaternarios preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Rohm & Haas con la marca registrada Hyamina(R) 1622.

25 Algunos conservantes preferidos disponibles comercialmente son vendidos por Schiilke con la marca registrada Sensiva® PA20, Sensiva® PA40, Sensiva® SC10, Sensiva® SC50.

Las microcápsulas y la dispersión de las microcápsulas como se han definido anteriormente pueden usarse en un amplio abanico de diferentes aplicaciones, dependiendo del tipo de componentes lipófilos.

30 Una realización preferida de la invención es el uso de una dispersión de las microcápsulas preparada mediante el proceso según la invención para

- una composición de cuidado personal o
- una composición usada para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias o
- una composición de protección de un material o
- una composición farmacéutica o

35 - una composición de protección de una planta,  
- una composición para el cuidado del hogar.

Una realización preferida de la invención es el uso de una dispersión de las microcápsulas preparada mediante el proceso según la invención para

- una composición cosmética o
- 40 - una composición de higiene o
- una composición para la limpieza o la desinfección industrial o sanitaria u hospitalaria o
- detergentes de lavandería,
- suavizantes de tejidos,
- líquidos lavavajillas,

45 - limpiadores para el hogar o  
- limpiadores industriales.

- Se da preferencia al uso de una dispersión de las microcápsulas para la terminación de todo tipo de no tejidos, como paños (por ejemplo, paños húmedos o paños secos con fines cosméticos o de limpieza), pero también para la terminación de papeles (incluyendo papeles tapiz, papel higiénico o papel para libros y revistas), para la terminación de pañales o de compresas y productos higiénicos, o de textiles similares, por ejemplo, con objeto de terminar los papeles o los textiles con un pigmento o un insecticida, o en composiciones cosméticas, por ejemplo, para la producción de composiciones de filtro solar que comprenden el filtro UV en forma de las microcápsulas. Otro uso pertenece a la terminación de pañales o de compresas y de productos higiénicos similares. Adicionalmente, las microcápsulas pueden usarse en aceites de masaje o cremas con lubricantes personales, y en supositorios, por ejemplo, para proporcionar a estos productos principios activos antiinflamatorios.
- Una realización preferida de la invención es el uso de una dispersión de las microcápsulas preparada mediante el proceso según la invención en la terminación de textiles, de papeles o de no tejidos.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar adicionalmente la presente invención sin limitar su ámbito en modo alguno.

#### Análisis:

- Se mide el tamaño de partícula promedio en volumen mediante mediciones de dispersión de la luz usando un instrumento Malvern 2.000S y la teoría de dispersión de Mie, por ejemplo, Microtrac nanotracs 250.

El módulo de Young (Módulo E) y el esfuerzo de ruptura nominal se han descrito más arriba. En particular, con objeto de obtener una información mecánica cuantitativa de la superficie de la microcápsula, se usa el modo de nanomecánica cuantitativa de pico-fuerza (PF-QNM).

#### Ingredientes:

- polivinilpirrolidona que tiene un valor de K de 90 (PVP Kollidon 90 de BASF SE)
- triglicérido caprílico/cáprico (Myritol® 318 de BasF SE)
- dicitclohexilmetán diisocianato (Desmodur® W)
- oligómero HDI aniónico (Bayhydur® XP 2547 de Bayer Material Science)
- polietilenoimina (Lupasol® PR8515 de BASF SE)
- hidroxietil celulosa (Natrosol® 250 de Herkules)

#### Preparación:

#### **Ejemplo 1 (con la proporción entre la cubierta de la cápsula y el diámetro de la cápsula < 0,7)**

- Se preparó una premezcla (I) a partir de 25 g de polivinilpirrolidona que tiene un valor de K de 90 (PVP Kollidon 90) y 860 g de agua y se ajustó hasta un pH de 10,0 usando una solución acuosa de hidróxido de sodio (5 % de concentración en peso). La premezcla II se preparó a partir de 300 g de triglicérido caprílico/cáprico (Myritol® 318), 23,8 g de dicitclohexilmetán diisocianato (Desmodur® W) y 6,6 g de oligómero HDI aniónico (Bayhydur® XP 2547). Estas dos premezclas se combinaron y se emulsionaron con la ayuda de un agitador Mig a la temperatura ambiente y a una velocidad de 800 rpm hasta que se consiguió el tamaño de cápsula deseado monitorizado con un Malvern Autosizer. El pH de la emulsión se ajustó después a 8,5 usando una solución acuosa de hidróxido de sodio (5 % de concentración en peso). Después se añadió, a la temperatura ambiente y con una agitación a 800 rpm, una solución de 12 g de polietilenoimina (Lupasol® PR8515) en 22,6 g de agua en el transcurso de 1 minuto. Después, la mezcla de reacción se sometió al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60 °C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, después 60 minutos a 70 °C, 60 minutos a 80 °C y finalmente 60 minutos a 85 °C. Finalmente, se añadieron de una vez 5 g de hidroxietil celulosa (Natrosol® 250). Después la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, proporcionando la deseada dispersión de microcápsula con la distribución del tamaño de partícula en volumen según los siguientes valores:  $d_{50} = 40 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 78 \mu\text{m}$ .

$$\frac{\text{peso de la cubierta}}{\text{diámetro de la cápsula}} = 0,45$$

Módulo de Young: -100 MPa

- Esfuerzo de ruptura nominal: 0,1-0,5 MPa

**Ejemplo 2 (con la proporción entre la cubierta de la cápsula y el diámetro de la cápsula < 0,7)**

Se preparó una premezcla (I) a partir de 25 g de polivinilpirrolidona que tienen un valor de K de 90 (PVP Kollidon 90) y 870,4 g de agua y se ajustó hasta un pH de 10,0 usando una solución acuosa de hidróxido de sodio (5 % de concentración en peso). La premezcla II se preparó a partir de 300 g de triglicérido caprílico/cáprico (Myritol® 318), 19,9 g de dicitohexilmetán diisocianato (Desmodur® W) y 5,5 g de oligómero HDI aniónico (Bayhydur® XP 2547). Estas dos premezclas se combinaron y se emulsionaron con la ayuda de un agitador Mig a la temperatura ambiente y a una velocidad de 400 rpm hasta que se consiguió el tamaño de cápsula deseado. El pH de la emulsión se ajustó después a 8,5 usando una solución acuosa de hidróxido de sodio (5 % de concentración en peso). Después se añadió, a la temperatura ambiente y con agitación a 800 rpm, una solución de 10,2 g de polietilenoimina (Lupasol® PR8515) en 19 g de agua en el transcurso de 1 minuto. Después, la mezcla de reacción se sometió al siguiente programa de temperatura: calentamiento hasta 60 °C en 60 minutos, mantenimiento de esta temperatura durante 60 minutos, después 60 minutos a 70 °C, 60 minutos a 80 °C y finalmente 60 minutos a 85 °C. Finalmente, se añadieron de una vez 5 g de hidroxietil celulosa (Natrosol® 250). Después la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, proporcionando la deseada dispersión de microcápsula con la distribución del tamaño de partícula en volumen según los siguientes valores: d 50 = 33 µm y d 90 = 56 µm.

$$\frac{\text{peso de la cubierta}}{\text{diámetro de la cápsula}} = 0,5$$

Módulo de Young: -30 MPa

Esfuerzo de ruptura nominal: < 0,2 MPa

**Ejemplos 3 y 4 y Ejemplos comparativos; separación de fases**

Se prepararon microcápsulas según el ejemplo 1, pero con diferentes agentes estabilizantes en la etapa (f). Según se muestra en la tabla 1, el uso de hidroxietil celulosa sola o en una mezcla de con un segundo agente estabilizante, proporciona la dispersión de microcápsula con una mejor estabilidad (menos separación de fases después de 2 semanas según el ejemplo 1, 3 y 4 en comparación con los ejemplos sin hiroxietil celulosa).

Agente estabilizante en la etapa (f)	Cantidad probada [%] <sup>1)</sup>	Separación de fases después de 2 semanas a 50 °C [%] <sup>2)</sup>
Rheocar XG		> 20
Rheocare TTA	3,0	> 20
Luvigel Fit	3,0	> 20
Tinovis ADE	3,0	> 20
Luvigel Star	3,0	> 20
Tinovis CD	3,0	> 10
Cosmedia Triple C	3,0	> 20
Cosmedia SP	3,0	> 20
Purity W	3,0	10
Starch B990	3,0	10
National 465	3,0	10
Natrosol 250 (Ejemplo 1)	0,4	< 5
Natrosol 250 con Cosmedia Triple C (Ejemplo 3)	0,2:1,5	< 5
Natrosol 250 con Purity W (Ejemplo 4)	0,2:1,5	< 5

25 1) Porcentaje en peso

2) La estabilización se midió mediante una evaluación a simple vista y fue expresada como la proporción entre la altura de la fase acuosa y la altura total de la suspensión

Agentes estabilizante en la etapa (f)

Rheocare® XG	goma xántica
Rheocare® TTA	copolímero de acrilatos
Luvigel® Fit	copolímero de acrilatos/metacrilato de alquilo C10-C30
Tinovis® ADE	copolímero de acrilatos de sodio (y) polideceno hidrogenado (y) PPG-1 Trideceth-6
Luvigel® Star	poliuretano-39
Tinovis® CD	copolímero de metacrilato de dimetilacrilamida/cloruro de etiltrimonio (y) dicaprilato /dicaprato de propilenglicol (y) ppg-1 trideceth-6 (e) isoparafina C10-C11
Cosmedia® Triple C	policuaturnio-37 (y) carbonato de dicaprililo (y) lauril glucósido
Cosmedia® SP	poliacrilato de sodio
Purity® W	almidón modificado
Starch® B990	almidón modificado
National® 465	almidón modificado
Natrosol® 250 HR	hidroxietil celulosa de Herkules

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para la preparación de una dispersión de microcápsulas, en el que las microcápsulas tienen un diámetro medio en volumen  $d_{50}$  de entre 15 y 90  $\mu\text{m}$  y un porcentaje del peso de la cubierta de entre el 3 y el 40 %, con respecto al peso total de las cápsulas, en el que la cubierta de las microcápsulas comprende al menos una poliurea y el núcleo comprende al menos un componente lipófilo, con la condición de que el núcleo no contenga una fragancia, que comprende las etapas de:
- 10 a) el suministro de una premezcla (I) que comprende al menos un coloide protector diferente de la hidroxialquil celulosa en una solución acuosa,  
 b) el suministro de una premezcla (II) que comprende al menos un poliisocianato y al menos un componente lipófilo,  
 c) la mezcla de la premezcla (I) y la premezcla (II) hasta que se forma una emulsión (III),  
 d) la adición de una solución acuosa (IV) que contiene al menos una amina polifuncional a la emulsión formada en la etapa c),  
 e) la formación de una dispersión de microcápsulas mediante el calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa d) a una temperatura de al menos 50 °C hasta que se forman las microcápsulas, y  
 15 f) la adición de hidroxialquil celulosa a la dispersión obtenida en la etapa e).
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que las gotitas de la fase discontinua de la emulsión (III) tiene un diámetro medio en volumen  $d_{50}$  de entre 15 y 88  $\mu\text{m}$ .
3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la hidroxialquil celulosa comprende o consiste al menos en una hidroxietil celulosa.
- 20 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de la hidroxialquil celulosa es de entre el 0,01 y el 1,2 % en peso basado en el peso total de la composición de microcápsula, preferentemente de entre el 0,01 y el 0,6 % en peso.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la hidroxialquil celulosa es añadida con un agente estabilizante adicional, especialmente almidones, homopolímeros de acrilato o copolímeros de acrilato.
- 25 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además
- g) someter la dispersión de la microcápsula obtenida en la etapa f) a un secado.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la premezcla (I) comprende un coloide protector seleccionado entre polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos y las mezclas de los mismos.
- 30 8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el coloide protector empleado en la etapa a) comprende o consiste al menos en una polivinilpirrolidona.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente lipófilo se selecciona entre sustancias activas y aditivos para composiciones de cuidado personal, composiciones de cuidado del hogar, composiciones usadas para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias, composiciones de protección de un material, composiciones farmacéuticas o composiciones de protección de una planta.
- 35 10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente lipófilo se selecciona entre cuerpos oleosos, filtros UV, compuestos orgánicos, biocidas, pigmentos, emolientes, vitaminas, principios cosméticamente activos, ingredientes farmacéuticamente, auxiliares cosmética y farmacéuticamente aceptables, detergentes o las mezclas de los mismos.
- 40 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la premezcla (II) comprende al menos un poliisocianato no iónico (A) y al menos un isocianato modificado aniómicamente (B), en el que los diisocianatos modificados aniómicamente (B) contienen preferentemente al menos un grupo ácido sulfónico en la molécula.
- 45 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la premezcla (II) comprende al menos un poliisocianato (A) seleccionado entre hexametilén diisocianato, tetrametilén diisocianato, dicitohexilmetan-4,4'-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilén diisocianato y las mezclas isómeras de los mismos, 2,4'- y 4,4'-difenilmetan diisocianato y las mezclas isómeras, los biurets, los alofanatos y/o los isocianuratos o las mezclas de los mismos.
13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la premezcla (II) comprende al menos un poliisocianato (B) seleccionado entre hexametilén diisocianato modificado aniómicamente, tetrametilén diisocianato modificado aniómicamente, dicitohexilmetan-4,4'-diisocianato modificado aniómicamente, 2,4- y 2,6-toluilén

diisocianato modificado aniónicamente y las mezclas isómeras de los mismos, 2,4'- y 4,4'-difenilmetán diisocianato modificado aniónicamente, los biurets modificados aniónicamente, los alofanatos y/o los isocianuratos modificados aniónicamente o las mezclas de los mismos

- 5 14. Proceso según la reivindicación 13, en el que la proporción ponderal entre los isocianatos (A) y (B) está en el intervalo de entre 10:1 y 1:10, preferentemente de entre 5:1 y 1:5 y en particular de entre 3:1 y 1:1.
15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la amina polifuncional es una amina bifuncional, preferentemente comprende o consiste al menos en una polietilenoimina.
16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción entre el núcleo y la cubierta (p/p) de las microcápsulas es de entre 20:1 y 1:1, preferentemente de entre 5:1 y 2:1 y en particular de entre 4:1 y 3:1.
- 10 17. Dispersiones de microcápsulas obtenidas mediante el proceso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
18. El uso de dispersiones de microcápsulas obtenidas mediante el proceso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en
- 15 - una composición de cuidado personal o  
- una composición para el cuidado del hogar  
- una composición usada para aplicaciones industriales o sanitarias u hospitalarias o  
- una composición de protección de un material o  
- una composición farmacéutica o  
- una composición de protección de una planta.
- 20 19. El uso de dispersiones de microcápsulas según la reivindicación 18 obtenidas mediante el proceso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en
- 25 - una composición cosmética o  
- una composición de higiene o  
- una composición para la limpieza o la desinfección industrial o sanitaria u hospitalaria,  
- detergentes de lavandería,  
- suavizantes de tejidos,  
- líquidos lavavajillas,  
- limpiadores para el hogar o  
- limpiadores industriales.
- 30 20. El uso de dispersiones de microcápsulas según las reivindicaciones 18 o 19 obtenidas mediante el proceso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 para la terminación de textiles, papeles o no tejidos.