



(51) МПК

**B01J 13/16** (2006.01)**A01N 25/28** (2006.01)**C11B 9/00** (2006.01)**B01J 13/06** (2006.01)**C11D 17/08** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005138511/04, 06.05.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.05.2004(30) Конвенционный приоритет:  
11.05.2003 IL 155,836  
02.05.2004 IL 161,724

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2006

(45) Опубликовано: 27.02.2009 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 98/45036 A1, 15.10.1998. US 4071614  
A, 31.01.1978. US 4285720 A, 25.08.1981. RU  
2089062 C1, 10.09.1997. GB 1513614 A,  
07.06.1978. GB 1371179 A, 23.10.1974. RU  
2159037 C2, 20.11.2000. JP 3094827 A,  
19.04.1991.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
12.12.2005(86) Заявка РСТ:  
IL 2004/000384 (06.05.2004)(87) Публикация РСТ:  
WO 2004/098767 (18.11.2004)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

МАРКУС Ари (IL),  
ЛИНДЕР Чарльз (IL)

(73) Патентообладатель(и):

БЕН-ГУРИОН ЮНИВЕРСИТИ ОФ ДЗЕ НЕГЕВ  
РИСЕРЧ ЭНД ДИВЕЛОПМЕНТ ОТОРИТИ (IL)

RU 2 347 608 C2

RU 2 347 608 C2

## (54) ИНКАПСУЛИРОВАННЫЕ ЭФИРНЫЕ МАСЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения микрокапсул эфирного масла, применяемых в качестве не причиняющих вреда окружающей среде дезинфицирующих продуктов для потребительского рынка, например, в качестве очистителей твердых поверхностей, стиральных порошков и смягчителей, пестецидов, противовирусных и противогрибковых агентов и т.п. Данный способ включает: (i) растворение ди- или полиизоцианата в эфирном масле, и (ii) эмульгирование полученной смеси в водном растворе, содержащем одно из ди- или полиаминов или ди- или полигидроксидов, в результате чего образуется

полимочевинная или полиуретановая пленка вокруг капелек указанного эфирного масла, которая улучшает стабильность указанного эфирного масла, снижает скорость его испарения и контролирует скорость его выделения при нанесении на субстрат. Настоящее изобретение также относится к микрокапсулам эфирного масла, полученным указанным выше способом, а также к ларвицидной, дезинфицирующей и репеллентной композициям, включающим такие микрокапсулы. Полученные заявленным способом микрокапсулы являются нетоксичными и в основном биоразлагаемыми, и имеют сферическую форму с тонкой внешней полимерной мембраной, которая

контролирует выделение эфирного масла и предотвращает его от окисления и испарения, а также обеспечивают выделение эффективной дозы

масел с постоянной неизменной скоростью в течении длительного периода времени. 5 н. и 15 з.п. ф-лы, 3 табл.

R U 2 3 4 7 6 0 8 C 2

R U 2 3 4 7 6 0 8 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**B01J 13/16** (2006.01)**A01N 25/28** (2006.01)**C11B 9/00** (2006.01)**B01J 13/06** (2006.01)**C11D 17/08** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005138511/04, 06.05.2004**(24) Effective date for property rights: **06.05.2004**(30) Priority:  
**11.05.2003 IL 155,836**  
**02.05.2004 IL 161,724**(43) Application published: **10.06.2006**(45) Date of publication: **27.02.2009 Bull. 6**(85) Commencement of national phase: **12.12.2005**(86) PCT application:  
**IL 2004/000384 (06.05.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2004/098767 (18.11.2004)**Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,**  
**OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i**  
**Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**(72) Inventor(s):  
**MARKUS Ari (IL),**  
**LINDER Charl'z (IL)**(73) Proprietor(s):  
**BEN-GURION JuNIVERSITI OF DZE NEGEV**  
**RISERCh EhND DIVELOPMENT OTORITI (IL)****(54) INCAPSULATED ESSENTIAL OILS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: this method includes the following stages: (i) dissolution of di- or polyisocyanate in essential oil, and (ii) emulsification of prepared mixture in water solution, which comprises one of di- or polyamine or di- or polyhydroxy compound, as a result, urea resin or polyurethane film is formed over drops of specified essential oil, which improves stability of mentioned essential oil, reduces rate of its evaporation and controls rate of its emission

during application on substrate. The present invention is also related to microcapsules of essential oil produced by specified method, and also to larvicidal, disinfecting and repellent compositions that include such microcapsules.

EFFECT: microcapsules are not toxic and mainly biodegradable, possibility to control emission of essential oil and prevention of its oxidation and evaporation, provision of efficient oil dose emission with permanent invariable rate for prolonged period of time.

20 cl, 3 tbl, 22 ex

Данное изобретение относится к микрокапсулам эфирных масел, способам их получения и их применению в качестве не причиняющих вреда окружающей среде дезинфицирующих продуктов для потребительского рынка, применяемых в качестве очистителей твердых поверхностей, стиральных порошков и смягчителей, и в качестве пестицидов, таких как  
5 нетоксичные ларвицидные агенты от комаров, и в качестве жидкостей для отпугивания насекомых, например, комаров, муравьев и других насекомых, и в качестве противовирусных и противогрибковых агентов. Данное изобретение также представляет композиции дезинфицирующих средств, или пестицидов, или репеллентов и ларвицидных агентов, содержащие эфирные масла, заключенные в микрокапсулы, микрокапсулы, имеющие  
10 инкапсулирующие стенки, образованные в основном из продуктов реакции ди- или полиизоцианата и полифункционального амина, необязательно в присутствии ди- или полифункционального спирта. В данном изобретении также представлен способ заключения эфирных масел в микрокапсульную композицию, который включает получение водной фазы, содержащей эмульгаторы и суспендирующие агенты, получение  
15 органической фазы, которая представляет собой эфирное масло, содержащее ди- или полиизоцианат, объединение водной и органической фаз с получением эмульсии типа «масло в воде» и добавление к эмульсии водного раствора ди- или полифункционального амина и ди- или полифункциональных спиртов при перемешивании, тем самым позволяя амину и спиртам взаимодействовать с изоцианатом с образованием микрокапсульных оболочек вокруг эфирного масла.

Более конкретно, в данном изобретении представлен способ получения микрокапсул эфирного масла, включающий растворение ди- или полиизоцианата в эфирном масле, эмульгирование полученной смеси в водном растворе, содержащем ди- или полиамин и/или ди- или полигидрокси соединение для инкапсулирования указанного эфирного масла  
25 путем межфазной полимеризации, в процессе которой образуется полимочевинная и/или полиуретановая пленка вокруг капелек эфирного масла, которая усиливает стабильность указанного эфирного масла, снижает скорость его испарения и контролирует скорость выделения при нанесении на субстрат.

В предпочтительных вариантах данного изобретения указанную полимеризацию  
30 проводят при температуре от 0°C до 30°C.

Предпочтительно указанная смесь дополнительно содержит катализатор.

В предпочтительных вариантах указанный водный раствор дополнительно содержит ди- или полиспирт, а также необязательно содержит ди- или полиамин.

Предпочтительно, указанный водный раствор дополнительно содержит, по крайней  
35 мере, один эмульгатор.

Также предпочтительным является способ, в котором указанное эфирное масло инкапсулируют вместе с другим компонентом, выбранным из адъюванта и агента, который усиливает свойства эфирного масла и, предпочтительно, указанный компонент является маслом из семян кунжута.

В предпочтительных вариантах данного изобретения указанное инкапсулирование  
40 проводят в условиях окружающей среды растворением полиизоцианата в указанном эфирном масле, эмульгирование полученной смеси в водном растворе, содержащем полиамин и/или ди- или полиспирт, где имеет место предварительная реакция, при которой образуется мембрана и поглощает любой присутствующий полиамин, затем  
45 реакцию вступает полиспирт, который реагирует медленнее, и образуется внешнее поперечно сшитое покрытие, оставшийся изоцианат затем поглощается водой с получением амина, который взаимодействует с оставшимся изоцианатом.

Альтернативно, указанный процесс проводят в условиях окружающей среды, в которых ди- или полиамины в водном растворе отсутствуют.

В способе в соответствии с данным изобретением указанные ди- или полиизоцианаты  
50 предпочтительно выбирают из группы, включающей дициклогексилметан 4,4'-диизоцианат; гексаметилен 1,6-диизоцианат; изофорон диизоцианат; триметилгексаметилен диизоцианат; тример гексаметилен 1,6-диизоцианата; тример изофорон диизоцианата; 1,4-

дициклогексан диизоцианат; 1,4-(диметилизоцианато)циклогексан; биурет гексаметилен диизоцианата; мочевины гексаметилен диизоцианата; триметилен-диизоцианат; пропилен-1,2-диизоцианат; и бутилен-1,2-диизоцианатные смеси алифатических диизоцианатов и алифатических триизоцианатов, которые включают тетраметилдиизоцианат, пентаметилдиизоцианат, гексаметилен диизоцианат и 4-(изоцианатометил)-1,8-октил диизоцианат, ароматические полиизоцианаты, которые включают 2,4- и 2,6-толуол диизоцианат, нафталин диизоцианат, дифенилметан диизоцианат и трифенилметан-р,р',р"-триметил триизоцианат. Подходящие ароматические изоцианаты включают толуол диизоцианат, полиметилен полифенилизоцианат, 2,4,4'-дифениловый эфир триизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-дифенил диизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-дифенил диизоцианат, 1,5-нафталин диизоцианат и 4,4',4"-трифенилметан триизоцианат, и изофорон диизоцианат.

Предпочтительно, указанный диамин или полиамин выбирают из группы, включающей этилендиамин, диэтилентриамин, пропилендиамин, тетраэтиленпентаамин, пентаметилдиамин, альфа-, омега-диамины, пропилен-1,3-диамин, тетраметилдиамин, пентаметилдиамин и 1,6-гексаметилдиамин полиэтиленамины, диэтилентриамин, триэтилентриамин, пентаэтиленгексамин, 1,3-фенилендиамин, 2,4-толуилдиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, 1,5-диаминонафталин, 1,3,5-триаминобензол, 2,4,6-триаминотолуол, 1,3,6-триаминонафталин, 2,4,4'-триаминодифениловый эфир, 3,4,5-триамино-1,2,4-триазол, бис(гексаметилтриамин) и 1,4,5,8-тетрааминоантрахинон.

Предпочтительно, указанные ди- или полиспирты выбирают из группы, включающей многоатомные спирты, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,4-гександиол, дипропиленгликоль, циклогексил 1,4-диметанол, 1,8-октандиол и полиолы, такие как поли(этиленгликоли), поли(пропиленгликоли), поли(тетраметилгликоли) со средней молекулярной массой в интервале от 200 до 2000, триметилпропан, глицерин, гексан, триолы и пентаэритритол, 1,3-фенилендигидрокси, 2,4-толуилдигидрокси, 4,4'-дигидроксидифенилметан, 1,5-дигидроксиафталин, 1,3,5-тригидроксибензол, 2,4,6-тригидроксиолуол, 1,3,6-тригидроксиафталин, 2,4,4'-тригидроксидифениловый эфир и гидролизованные поливиниловые спирты.

Предпочтительно, указанный катализатор выбирают из группы, включающей амино или металлоорганические соединения, такие как N,N-диметиламиноэтанол, N,N-диметилциклогексиламин, бис-(2-диметиламиноэтиловый) эфир, N,N-диметилцетиламин, диаминобициклооктан, октоат олова (II) и дилаурат дибутилолова, имеющий концентрацию 0,1-0,3% мас. по отношению к диолу, и соли металлов, третичные амины, такие как триэтиламин или диэтилметиламин, и соли металлов Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Mn.

В одном из особенно предпочтительных вариантов данного изобретения эмульгаторы, диспергаторы и пространственные барьерные полимеры, которые предотвращают агрегацию микрокапсул, применяются посредством добавления их в водный раствор, применяемый для получения указанных микрокапсул. Эти эмульгаторы, пространственные барьеры могут быть выбраны из группы, включающей натриевые, калиевые, магниевые, кальциевые или аммониевые соли лигнинсульфоната; поливиниловый спирт низкой и высокой плотности, или Tween 20, 40 или 80, и суспендирующие агенты выбирают из группы, включающей карбоксиметилцеллюлозу, натриевую соль, ксантановую смолу, смолу кариа и смолу плодов рожкового дерева поливинилпирролидон (ПВП), растворимый в воде поливиниловый спирт (ПВС) с различной степенью гидролиза ацетата, в одном из предпочтительных вариантов с гидролизом от 80% до 90%, более предпочтительно, с гидролизом свыше 95%, и поли(этокси)нонилфенол, применяемые для образования дисперсий. ПВП доступен с различными молекулярными массами в интервале от около 20000 до около 90000. Поли(этокси)нонилфенолы могут иметь различную молекулярную массу в зависимости от длины этокси цепи. Поли(этокси)нонилфенолы, полиэфирные блоксополимеры, полиоксиэтиленовые продукты присоединения жирных спиртов, поверхностно-активные вещества, и сложные эфиры жирных кислот, такие как стеараты, олеаты, сорбитанмоноостеарат, сорбитанмоноолеат, полуторный олеат сорбита. Каждый из указанных выше эмульгаторов, диспергаторов и пространственных барьерных полимеров

может быть использован в чистом виде или в сочетании. Они обычно добавляются к водному раствору до диспергирования не водного эфирного масла/изоцианата, или, в некоторых случаях, они могут быть добавлены во время или после межфазной полимеризации.

5 В особенно предпочтительном варианте в соответствии с данным изобретением полученные микрокапсулы содержат 60-95% эфирных масел, и остаток указанной капсулы содержит инкапсулирующие стенки и добавки.

Предпочтительно, полученные микрокапсулы имеют размер от 10 до 100 микрон.

10 В особенно предпочтительных вариантах в соответствии с данным изобретением полученные микрокапсулы содержат эфирные масла, которые применяются в качестве ларвицидов, имеют размер 0,5-100 микрон, и необязательно обладают свойством плавучести на поверхности воды, не разрушаются под действием УФ-излучения и медленно выделяют эффективную дозу пестицида на основе эфирного масла, инкапсулированного в них.

15 В других предпочтительных вариантах в соответствии с данным изобретением полученные микрокапсулы содержат эфирные масла, которые применяются в качестве ларвицидов, имеют размер 0,5-100 микрон, и необязательно обладают свойством плавучести на поверхности воды, не разрушаются под действием УФ-излучения и медленно выделяют эффективную дозу ларвицида на основе эфирного масла, инкапсулированного в них.

20 В еще более предпочтительном варианте в соответствии с данным изобретением полученные микрокапсулы содержат эфирные масла, которые применяются в качестве ларвицидов, имеют размер 0,5-100 микрон, и медленно выделяют эффективную дозу репеллента на основе инкапсулированного в них эфирного масла.

25 Далее в данном изобретении представлен способ, которым получают микрокапсулы, содержащие эфирные масла в качестве ларвицидов, которые имеют размер 0,5-100 микрон, и необязательно не разрушаются под действием УФ-излучения, и медленно выделяют эффективную дозу эфирного репеллента от комаров, инкапсулированного в них.

30 В другом аспекте в соответствии с данным изобретением полученные микрокапсулы содержат эфирные масла, которые служат в качестве заменителей хлорсодержащих дезинфицирующих потребительских средств, и где микрокапсулы обеспечивают длительное антимикробное действие при применении в качестве очистителей для твердых поверхностей, стиральных порошков и смягчителей.

35 В еще одном аспекте данного изобретения указанные микрокапсулы, после образования, подвергают взаимодействию с реакционноспособными реагентами, содержащими амин или гидроксил, которые также содержат анионные или катионные, или амфотерные, или гидрофильные группы, которые делают поверхность микрокапсул с инкапсулированным эфирным маслом анионной, катионной или амфотерной или гидрофильной, но не заряженной.

40 В еще одном аспекте данного изобретения указанные микрокапсулы, после образования, модифицируют путем абсорбирования в их поверхность мономеров или полимеров, которые повышают их гидрофильность или гидрофобность, или делают их поверхности анионными, катионными или амфотерными, или гидрофильными, но незаряженными.

45 В данном изобретении также представлены микрокапсулы с эфирными маслами, полученные любым из указанных выше способов.

50 В одном из вариантов данного изобретения микрокапсулы получают заключением при комнатной температуре эфирных масел в полимочевинные и/или полиуретановые микрокапсулы путем межфазной полимеризации. Эти капсулы обладают характеристиками, позволяющими им предотвращать испарение или окисление инкапсулированного эфирного масла, и быть абсорбированными и оставаться на поверхностях, на которые их наносят, а также обладают свойством замедленного выделения. Способ инкапсулирования и материал для мембран капсул дает композицию для эфирных масел, которая

низкотоксична или нетоксична и экологически безопасна («зеленая»), которая не имеет современных ограничений по токсичности и низкой эффективности внедренных материалов и технологий.

5 В другом варианте данного изобретения микроинкапсулированная композиция эфирных масел с отложенным выделением, предназначенная для контроля комаров, заявлена как конкурентоспособная, не наносящая вреда окружающей среде альтернатива применяемым синтетическим химическим соединениям. Композиции в соответствии с данным изобретением также имеют улучшенную эффективность при низких затратах по сравнению с другими природными ларвицидными агентами. Микроинкапсулирование межфазной полимеризацией с получением межфазных полимочевинных и полиуретановых пленок снижает эффективную концентрацию, необходимую для применения, и увеличивает период активности. Для заявленного применения в качестве ларвицидов микрокапсулы с эфирными маслами представляют собой инкапсулированные частицы эфирных масел микронного размера, которые могут плавать на поверхности воды, которые не разрушаются 10 УФ-излучением, и которые могут медленно выделять эффективную дозу.

В еще одном варианте микрокапсулы с эфирными маслами в соответствии с данным изобретением могут применяться для замены хлорсодержащих дезинфицирующих средств, где необходимо длительное противомикробное действие, таких как очистители для твердых поверхностей и стиральные порошки.

20 В еще одном предпочтительном варианте инкапсулирование проводят растворением в эфирном масле полиизоцианатов на основе бисфенола А, эмульгирование этой смеси в воде, содержащей полиамин и ди- или полиспирт (например, полиэтиленгликоль (ПЭГ)). Имеет место предварительная реакция, при которой образуется мембрана и поглощает весь полиамин. Затем в реакцию вступает полиспирт, который реагирует медленнее, и образуется внешнее поперечно сшитое покрытие. Оставшийся изоцианат затем поглощается водой с получением амина, который взаимодействует с оставшимся изоцианатом. Конечный продукт содержит только микрокапсулы, диспергированные в воде, не содержащей токсичных химических соединений. Раствор не очищают, и другие материалы добавляют с получением конечной композиции.

30 В еще одном предпочтительном варианте инкапсулирование проводят растворением в эфирном масле полиизоцианатов на основе бисфенола А, эмульгирование этой смеси в воде, содержащей ди- или полиспирт (например, полиэтиленгликоль (ПЭГ)). Имеет место предварительная реакция, при которой образуется мембрана с получением полиуретанового инкапсулирующего покрытия с минимальным содержанием капель мочевины, которое может образовываться при гидролизе изоцианата с водой, и полученный амин взаимодействует с оставшимися изоцианатными группами. Конечный продукт содержит только микрокапсулы, диспергированные в воде, не содержащей токсичных химических соединений. Раствор не очищают, и другие материалы добавляют с получением конечной композиции.

40 В другом предпочтительном варианте данного изобретения указанные микрокапсулы после образования подвергают взаимодействию с реакционноспособными реагентами, содержащими амин или гидроксил, которые также содержат анионные или катионные, или амфотерные, или гидрофильные группы, которые делают поверхность микрокапсул с инкапсулированным эфирным маслом анионной, катионной или амфотерной, или гидрофильной, но незаряженной.

45 В еще одном предпочтительном варианте данного изобретения указанные микрокапсулы, после образования, модифицируют путем абсорбирования в их поверхность мономеров или полимеров, которые повышают их гидрофильность или гидрофобность, или делают их поверхности анионными, катионными или амфотерными, или гидрофильными, но незаряженными.

50 В другом варианте эфирные масла инкапсулируют с адъювантами или агентами, которые усиливают свойства эфирных масел, такими как масло из семян кунжута, которое содержит компоненты, усиливающие свойства других эфирных масел, действующих в

качестве ларвицидов или противомикробных средств.

В особенно предпочтительных вариантах данного изобретения способ отличается инкапсулированием эфирных масел при комнатной температуре с получением жестких полимочевинных или полиуретановых микрокапсул, образованных межфазной полимеризацией. Контролируя природу и концентрации реагентов и условия, в которых проходит реакция, такие как pH, ионная сила, температура, эмульгаторы, суспендирующие агенты, присутствие растворителей, размер микрокапсул и проницаемость инкапсулирующего барьера для эфирных масел, данный способ контролируется более эффективно, чем другие способы, применяемые в настоящее время для инкапсулирования эфирных масел. Этим способом эфирные масла могут являться эффективными экологически безопасными альтернативами современным токсичным химическим веществам, и обладают значительно улучшенной эффективностью по сравнению с неинкапсулированными эфирными маслами и эфирными маслами, инкапсулированными другими способами. Инкапсулирование необходимо, так как неинкапсулированные продукты на основе эфирных масел могут быть очень чувствительны к окислению и очень летучими, что ухудшает их эффективность, поэтому инкапсулирование необходимо для предотвращения окисления и испарения. Инкапсулированные эфирные масла, которые перечислены в известном уровне техники, не обладают свойством абсорбции и сохранения эффективности на поверхностях, на которые они нанесены, и/или не обладают требуемыми свойствами замедленного выделения, требуемыми для рентабельных с точки зрения стоимости продуктов. Свойства выделения микрокапсул с эфирными маслами известного уровня техники либо слишком быстрые, либо слишком медленные и/или не выделяются с постоянной скоростью. Капсулы в соответствии с данным изобретением обладают необходимыми характеристиками, что позволяет им абсорбироваться и оставаться на поверхностях, на которые они нанесены, и обладают требуемыми свойствами замедленного выделения. Способ инкапсулирования и материал для мембран капсул позволяет получить идеальную композицию для эфирных масел, которая не имеет ограничений, присущих материалам и технологиям известного уровня техники, как продукт с замедленным выделением, что повышает стабильность и период действия активных материалов и позволяет снизить необходимое количество, а, следовательно, и затраты. Эта новизна уникальных микрокапсул с эфирными маслами, которая дает требуемые характеристики абсорбции и замедленного выделения, позволяет получать давно желаемые, но так и не полученные рентабельные экологически безопасные материалы по сравнению с синтетическими химическими соединениями.

#### Уровень техники

Еще до развития современной химической и фармацевтической промышленности эфирные масла применяли во многих областях повседневной жизни в качестве антисептических и дезинфицирующих материалов в фармакологии и косметологии, например, в качестве противомикробных (противовирусных, антибактериальных и противогрибковых) и ларвицидных агентов. Композиции на основе эфирных масел с широким спектром противомикробного действия, которые были относительно нетоксичными для млекопитающих, особенно композиции для очистки поверхностей на основе эфирных масел, которые являлись особенно эффективными дезинфекционными и противомикробными средствами, были заменены на более мощные синтетические химикаты и антибиотики, которые были дешевле и более эффективны, и могли применяться в более низких концентрациях. Со временем, однако, были обнаружены токсические и экологически неблагоприятные эффекты таких синтетических композиций, и в настоящее время делаются попытки заменить их теми же самыми агентами на основе эфирных масел, которые они заменили.

В области потребительских дезинфицирующих средств необходимо найти безопасную альтернативу для замены синтетических химикатов и антибиотиков, применяемых в качестве дезинфицирующих и противомикробных средств, которые являются токсичными для человека и окружающей среды. Было обнаружено, что некоторые из таких



дезинфицирующих средств оказывают хроническое токсическое действие, особенно на детей. Существует необходимость замены химикатов, содержащих активный хлор и другие синтетические химикаты, на нетоксичные природные экологически безопасные материалы. Ароматные природные эфирные масла, которые имеют незначительную или вообще не имеют токсичности, показали хорошие противомикробные свойства и, как таковые, являются кандидатами на замену хлорсодержащих дезинфицирующих средств. Авторами данного изобретения было показано хорошее противомикробное действие эвкалиптового масла при применении в качестве мягчителя для белья. Тем не менее, с точки зрения проникновения на потребительский рынок, недостатками продуктов на основе эфирных масел, включая современные инкапсулированные композиции, являются цены на исходное сырье, недостаточная продолжительность действия и необходимость повторного применения.

В области пестицидов, микрокапсулы в соответствии с данным изобретением могут применяться в качестве, например, ларвицидов, репеллентов и инсектицидов. Что касается ларвицидов, микрокапсулы с эфирными маслами для контроля комаров могут конкурировать с ларвицидными агентами известного уровня техники [фосфорорганическими, хлорорганическими соединениями, карбаматами, минеральными маслами, регуляторами роста насекомых (PPH) (например, метопрен или пирипроксифен)].

Двумя важными причинами контроля комаров являются избежание неприятных укусов и предотвращение распространения заболеваний, переносимых комарами, включая такие, как малярия, энцефалит, тропическая лихорадка и желтая лихорадка, а также «вирус западного Нила». По оценкам Всемирной Организации Здравоохранения более чем 500 миллионов клинических случаев каждый год относятся к заболеваниям, переносимым и передающимся комарами. В Соединенных Штатах Америки последнее время наблюдается рост заболеваний, переносимых комарами, что значительно увеличивает коммерческую ценность ларвицидов. В настоящее время химические инсектициды применяют для контроля комаров либо в виде ларвицидов, либо в виде препаратов для взрослых особей, даже если инсектициды могут быть вредными для здоровья человека, и известно, что они оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду и дикую природу.

Биологические антикомариные ларвициды в основном представляют собой продукты на основе микроорганизмов, которые зарегистрированы как пестициды для контроля личинок комаров вне помещений. Кроме того, что они являются высокочувствительными, биологические соединения трудно применять с достаточной степенью эффективности, так как длительность воздействия у них в первую очередь зависит от композиции продукта, условий окружающей среды, качества воды и вида комаров. 2% спреи на основе минеральных масел.

Области, применения микрокапсул в соответствии с данным изобретением:

Нетоксичные ларвициды, очистители для твердых поверхностей, стиральные порошки, подгузники, женские гигиенические тампоны, мягчители для белья. Репелленты от насекомых, особенно комаров и муравьев.

Представленные ниже области заявлены для применения микрокапсул на основе эфирных масел в соответствии с данным изобретением. Применением микрокапсул в соответствии с данным изобретением в данных областях повышает эффективность эфирного масла путем снижения количества, необходимого для длительного воздействия, тем самым снижая стоимость применения, что делает эфирное масло конкурентоспособным относительно современных синтетических химикатов.

1) Дезинфицирующие и обеззараживающие композиции для твердых поверхностей, таких как прилавки, кафель, фарфоровые изделия (раковины и унитазы), полы, окна, режущие предметы, стеклянная посуда, посуда и стоматологические и хирургические инструменты.

2) Душистые и благоприятные для кожи жидкости для нанесения на текстильные поверхности для улучшения физического состояния кожи.

Противомикробные салфетки, которые обеспечивают улучшенное немедленное

удаление микробов, описаны в патентах США, представленных в разделе «Сравнение с уровнем техники» для эфирных масел.

3) Остающиеся на поверхности противомикробные композиции, которые обеспечивают улучшенную остаточную пользу, описанные в патентах США, представленных в разделе «Сравнение с уровнем техники» для эфирных масел, против грамположительных бактерий.

4) Противомикробные композиции с эфирными маслами, описанные в патентах США, представленных в разделе «Сравнение с уровнем техники» для эфирных масел.

6) Дезинфицирующие и обеззараживающие средства на основе эфирных масел, описанные в патентах США, представленных в разделе «Сравнение с уровнем техники» для эфирных масел.

7) Матирующие агенты в гермицидных композициях для чистки твердых поверхностей.

8) Жидкие композиции моющих средств.

9) Противомикробные композиции с антисептическими, противовирусными и ларвицидными свойствами для лечения герпеса, головных вшей, вагинальной молочницы, бородавок и грибковых заболеваний ног, и применяемые в качестве противомикробных полосканий для рта и средств для очистки поверхностей;

10) Лечение вшивости.

11) Натуральные пестициды.

12) Вкусовые добавки.

13) Отдушки.

14) Лечение инфекций у человека и животных.

15) Репелленты от вшей.

16) Болеутоляющие и противовоспалительные композиции.

17) Отдушки или репелленты от насекомых.

18) Активные агенты в фармацевтических и косметических средствах.

19) Полезные добавки в экстрадированном мыле и/или твердых моющих средствах.

20) Добавки к пище или табаку.

21) Активные агенты в фармацевтических и косметических средствах.

22) Продукты для ухода за волосами.

23) Зубные пасты, содержащие инкапсулированные вкусовые добавки.

24) Репелленты от комаров, муравьев и насекомых.

25) Ларвициды от комаров.

26) Противовирусные агенты.

27) Противогрибковые агенты.

28) Гели для лечения заболеваний десен.

29) Гигиенические тампоны для женщин, не вызывающие синдрома токсического шока.

30) Подгузники.

#### Сравнение с уровнем техники

Обзор уровня техники показал, что эфирные масла введены в состав многих различных композиций для описанных выше областей применения. Хотя методика инкапсулирования применялась для таких масел с целью улучшения стабильности, обеспечения замедленного выделения и снижения затрат на применение (для тех же областей применения, которые авторы данного изобретения предлагают развивать), такие попытки, как нам известно, не привели к созданию коммерческих продуктов, которые могли бы эффективно конкурировать с доступными синтетическими химикатами. Причина в том, что применяемые в настоящее время эфирные масла, включая те, которые были инкапсулированы, не отвечают одному или более требованиям, описанным выше, для получения эффективных по затратам микроинкапсулированных продуктов. Недостатки применяемых в настоящее время продуктов:

1) Они не остаются на достаточно длительное время на поверхностях, на которые они нанесены и/или не обеспечивают на таких субстратах замедленное выделение непрерывной эффективной дозы из-за неэффективных инкапсулирующих барьеров.

2) Их получают методами, которые разрушают или модифицируют многие свойства

масел.

3) Во многих случаях они должны наноситься в дозах, превышающих рентабельные эффективные дозы, тем самым требуя больших затрат, чем современные синтетические химикаты.

5 Патентная литература по инкапсулированным эфирным маслам может быть разделена на следующие категории:

1) Патенты, описывающие все методы инкапсулирования и широкий спектр полимерных инкапсулирующих агентов, но содержащие ограниченное количество примеров и пунктов формулы изобретения.

10 2) Патенты, основанные на твердых ядрах, содержащих эфирные масла, адсорбированные в них, с и без дополнительного покрытия.

3) Инкапсулирование капелек или эмульсий эфирных масел в полимерную оболочку путем коацервации или адсорбции предварительно полученных полимеров.

4) Инкапсулирование в микроорганизмы. Ближайшим уровнем техники для данного патента является инкапсулирование эфирных масел в качестве жидкого ядра. В патентах США 3957964, 5411992, 6414036 описаны все способы инкапсулирования и широкий спектр полимерных инкапсулирующих средств, но дано ограниченное количество примеров и пунктов формулы изобретения. Ни один из примеров или пунктов формулы изобретения не относится определенно к межфазной полимеризации с получением инкапсулированных в полиуретан или полимочевину эфирных масел.

15 В патентах США 6238677, 5753264, 6200572, публикации PCT 1997-07-09, A1 описано инкапсулирование капелек или эмульсий эфирных масел в полимерную оболочку путем коацервации или адсорбции предварительно полученных полимеров. Эти патенты не относятся к предлагаемому патенту и практически не имеют необходимых свойств замедленного выделения или требуемой стабильности, указанных в данной заявке, из-за природы стенок микрокапсул.

В патенте США 5232769 описано инкапсулирование капелек или эмульсий эфирного масла в полимерную оболочку межфазной полимеризацией мономеров, таких как меламин или мочевины, растворенных в каплях минерального масла и межфазно поперечно сшитых формалином. В данном случае замедленного выделения не происходит, и микрокапсулы в примерах с применением формалина, меламина или мочевины являются твердыми и вызывают неприятные ощущения на поверхности, на которую их наносят.

30 Межфазная полимеризация с получением мочевиновых и полиуретановых микрокапсул широко применяется для инкапсулирования пестицидов и гербицидов [см. A. Markus, Advances in the technology of controlled release pesticide formulations" in Micro-encapsulation: Methods and Industrial Applications, S. Venita (Ed), 1996, стр. 73-91, и патент США 4851227, 25 июля 1989]. Эти методы и материалы, однако, не применялись для инкапсулирования эфирных масел, и действительно удивительно, что они хорошо работают в случае с нетоксичными эфирными маслами. Применение межфазной конденсации для инкапсулирования веществ, таких как фармацевтические агенты, пестициды и гербициды, описано в патенте США № 3577515, выданном 4 мая 1971. Процесс инкапсулирования включает две несмешиваемые жидкие фазы, одна из которых диспергирована в другой перемешиванием, и последующую полимеризацию мономеров из каждой фазы на межфазной границе между объемной (непрерывной) фазой и диспергированными каплями. Несмешиваемыми жидкостями обычно являются вода и органический растворитель. Полиуретаны и полимочевины включены в указанные типы материалов, подходящих для получения микрокапсул. Применение эмульгирующих агентов (также известных как суспендирующие или диспергирующие агенты) также описано. В патенте США описано образование микрокапсул, имеющих полимерную сферу и жидкое ядро, диаметром от 30 микрон до 2 мм, в зависимости от применяемых мономеров и растворителей.

50 Применение межфазной конденсации для инкапсулирования веществ, таких как фармацевтические агенты, пестициды и гербициды, описано в патенте США № 3577515,

выданном 4 мая 1971. Процесс инкапсулирования включает две несмешиваемые жидкие фазы, одна из которых диспергирована в другой перемешиванием, и последующую полимеризацию мономеров из каждой фазы на межфазной границе между объемной (непрерывной) фазой и диспергированными каплями. Несмешиваемыми жидкостями  
5 обычно являются вода и органический растворитель. Полиуретаны и полимочевины включены в указанные типы материалов, подходящих для получения микрокапсул. Применение эмульгирующих агентов (также известных как суспендирующие или диспергирующие агенты) также описано. В патенте США описано образование микрокапсул, имеющих полимерную сферу и жидкое ядро, диаметром от 30 микрон до 2  
10 мм, в зависимости от применяемых мономеров и растворителей.

В патенте Соединенного Королевства № 1371179 описано получение полимочевинных капсул для помещения в них красителей, чернил, химических реагентов, фармацевтических агентов, вкусовых добавок, фунгицидов, бактерицидов и пестицидов, таких как гербициды и инсектициды. Капсулы получают из различных ди- и полиизоцианатов в  
15 диспергированной органической фазе. Некоторые из указанных изоцианатов реагируют с получением амина, который далее реагирует с оставшимся изоцианатом на межфазной границе с водой и далее полимеризуется с получением полимочевинной оболочки. Водная фаза также содержит поверхностно-активное вещество, например, этоксилированный нонилфенол или полиэтиленгликолевый эфир, или линейный спирт. Кроме того, водная  
20 фаза содержит защитные коллоиды, обычно полиакрилаты, метилцеллюлозу и PVA. В примерах описан размер частиц не более 1 микрона. Инкапсулирование гормонов насекомых и имитаторов также включены в описанную систему.

Патент США № 4046741 и патент США № 4140516 относятся к развитию процесса, описанного в патенте Соединенного Королевства № 1371179. Согласно патенту США №  
25 4046741 проблема с микрокапсулами заключается в нестабильности, вызванной выделением двуокси углерода из остаточного изоцианата, заключенного в микрокапсулы. В патенте США № 4046741 описана последующая обработка полимочевинных микрокапсул аммиаком или амином, таким как диэтиламин. Это обеспечивает удаление остаточного изоцианата, что позволяет дальнейшее хранение микрокапсул при более низком pH без  
30 образования двуокси углерода. В патенте США № 4140516 описано применение четвертичных солей в качестве катализаторов фазового перехода для ускорения образования полимочевинных микрокапсул.

Патент Канады № 1044134 относится к микроинкапсулированию инсектицидов, особенно пиретроидов. Инсектицид растворяют вместе с полиизоцианатом в несмешиваемом с  
35 водой органическом растворителе. Раствор в органическом растворителе затем диспергируют в воде перемешиванием, и добавляют полифункциональный амин при перемешивании. Полиизоцианат и полифункциональный амин реагируют с образованием полимочевинной оболочки, которая окружает диспергированные капли, содержащие инсектицид.

Микроинкапсулирование (или инкапсулирование) активных агентов является хорошо известным методом контроля их выделения и более продолжительного срока хранения и  
40 длительности действия. Композиции с замедленным выделением на основе инкапсулирования активного агента могут являться более рентабельными, по сравнению с неинкапсулированными продуктами. Многие другие гидрофобные или нерастворимые в  
45 воде агенты, такие как пестициды, были успешно инкапсулированы различными методами. Микрокапсулы представляют собой сыпучие порошки или порошки, имеющие диаметр частиц в интервале от около 0,1 микрона до 1000 микрон. Их получают с помощью множества способов нанесения покрытия, в которых применяют хорошо распределенные твердые, жидкие и даже газообразные вещества. В качестве покрытия или материала для  
50 стенок обычно применяют полимеры. В основном, микрокапсулы состоят из двух несопоставимых зон, ядра и оболочки. Процессы получения, подходящие для микроинкапсулирования, включают: процессы с разделением фаз (простая и комплексная коацервация), процессы межфазной полимеризации (поликонденсация или

полиприсоединение из дисперсий) и физико-механические процессы (процесс с псевдооживленным слоем, сушка распылением). Основным недостатком обычного микроинкапсулирования является то, что получение является относительно сложным.

5 Инкапсулирование материалов, таких как лекарственные средства, пестициды (включая инсектициды, нематоциды, гербициды, фунгициды и микробиоциды), консерванты, витамины и вкусовые добавки, желателно по многим причинам. В случае лекарственных средств и пестицидов, инкапсулирование может обеспечить контролируемое выделение активного материала. В случае витаминов инкапсулирование может проводиться для защиты витамина от окисления и, таким образом, увеличения срока его хранения. В 10 случае вкусовой добавки инкапсулирование может проводиться для помещения вкусовой добавки в легко измеримую форму, которая будет выделять вкусовую добавку в ответ на контролируемый стимул, такой как добавление воды. Специалистам в области инкапсулирования вкусовых добавок обычно известно, что современные, применяемые на 15 практике коммерческие процессы получения стабильных сухих вкусовых добавок обычно ограничены сушкой распылением и экструзионной фиксацией. Первый процесс требует эмульгирования или солюбилизации вкусовой добавки в жидком носителе, содержащем инкапсулирующие твердые вещества, с последующей сушкой в высокотемпературном, высокоскоростном потоке газа, и сбор в виде твердого вещества с низкой объемной плотностью.

20 Хотя сушка распылением применяется для большинства коммерческих инкапсулированных материалов, некоторые ограничения способа очевидны. Компоненты сложных или природных смесей вкусовых добавок с низким молекулярным весом могут быть потеряны или стать непропорциональными во время процесса. Полученные носители вкусовых добавок являются пористыми и их трудно хранить. Кроме того, неблагоприятные 25 химические реакции, такие как окисления, могут происходить на поверхностях, обрабатываемых во время и после сушки. Конечный продукт, сухой легко сыпучий порошок, будет выделять инкапсулят сразу же после регидратации независимо от того, желателно ли быстрое выделение или нет.

30 Существуют инкапсулированные формы ларвицидов на основе материалов, отличных от эфирных масел. Например, ALTOSID® от Wellmark International представляет собой микроинкапсулированный ларвицид от комаров, который применяется в Соединенных Штатах Америки для снижения инвазии комарами путем предотвращения развития недоразвитых личинок комаров во взрослые особи, переносящие заболевания. Активный ингредиент, метопрен, представляет собой регулятор роста насекомых, который прерывает 35 нормальное развитие комара.

#### Характеристики микрокапсул в соответствии с данным изобретением

40 Инкапсулирование необходимо для замедленного выделения и улучшенной стабильности эфирных масел, оба этих качества требуются для того, чтобы продукт стал рентабельным. Продукты на основе эфирных масел могут быть очень чувствительны к окислению и могут быть очень летучими, причем оба эти качества снижают их 45 эффективность, и инкапсулирование необходимо для предотвращения окисления и испарения. Многие «зеленые» материалы, включая эфирные масла, менее эффективны и более дороги, чем синтетические химикаты, которые они могут заменить. Существует необходимость в получении таких «зеленых» материалов с более низкими эффективными 50 дозами и повышенной эффективностью путем увеличения срока действия на дозу. Продукты, которые предлагаются в данном изобретении, представляют собой препаративные формы с замедленным выделением, которые отвечают этим характеристикам, в виде инкапсулированных эфирных масел. При нанесении на данный субстрат масла будут выделяться с постоянной скоростью в течение длительного периода времени, тем самым увеличивая продолжительность активности на дозу и снижая требуемое количество, тем самым снижая стоимость продукта. Инкапсулирование также стабилизирует эфирные масла относительно окисления и испарения, что является важным для получения продукта, срока хранения, применения и длительности действия при

применении.

Микрокапсулы в соответствии с данным изобретением представляют собой микрокапсулы микронного размера, содержащие жидкое ядро из эфирного масла, получаемые рентабельным способом, которые обеспечивают высокую эффективность инкапсулирования при низкой потере масла. Полученные микрокапсулы выделяют эффективную дозу с постоянной неизменной скоростью (обозначенной как выделение нулевого порядка), что позволяет продлить действие по сравнению с тем же количеством неинкапсулированного масла: Указанные выше характеристики достигаются представленным в данном изобретении межфазным образованием микрокапсул при комнатной температуре из реагентов, которые образуют полимочевинную или полиуретановую пленку вокруг диспергированных капель масла. Проницаемость прочной тонкой полимочевинной или полиуретановой пленки легко контролируется условиями полимеризации, композицией реагентов и катализаторов. Полученные материалы не токсичны и в основном биоразлагаемы.

Существует множество требований, необходимых для того, чтобы препаративные формы микроинкапсулированных эфирных масел были конкурентоспособными, и данные требования обеспечиваются представленным в данном изобретении межфазным образованием микрокапсул при комнатной температуре из реагентов, которые образуют полимочевинную или полиуретановую пленку вокруг диспергированных капель масла.

Должны быть обеспечены следующие требования:

1) Микрокапсулы должны иметь сферическую форму, что дает наименьшую площадь поверхности на единицу объема, что обеспечивает как эффективное контролируемое замедленное выделение, так и максимальные свойства текучести.

2) Капсулы должны быть размером от нанометров до микрон, что дает возможность получить привлекательную гомогенную легконаносимую композицию, которая не имеет неэстетичного зернистого вида или оседания при нанесении на данную поверхность.

3) Микрокапсула должна иметь тонкую внешнюю полимерную мембрану, инкапсулирующую жидкое ядро из эфирного масла. Полимерная мембрана контролирует выделение масла и предотвращает его от окисления и испарения. Такая конфигурация жидкого ядра, инкапсулированного в сферическую мембрану, предоставляет идеальную форму постоянного и замедленного выделения (названного выделением нулевого порядка).

4) Плотность сшивания и гидрофобный/гидрофильный баланс инкапсулирующей мембраны должны быть такими, чтобы обеспечивать требуемую длительность контролируемого выделения.

5) Инкапсулирующая мембрана должна быть прочной, но не хрупкой, чтобы успешно претерпевать механическую обработку и обеспечивать чувство гладкости на поверхности, что требуется для некоторых областей применения на твердых поверхностях и текстильных материалах.

6) Получение микрокапсул при низких или комнатных температурах в жидких растворах требуется для предотвращения изменения свойств масел при повышенных температурах и для снижения затрат.

7) Микроинкапсулирование обеспечивает свойства поверхности, такие как заряд, требуемый для адсорбции.

8) Для придания статуса регулятора инкапсулирующая мембрана и реагенты, применяемые в продукте, должны быть недорогими (для получения экономичного продукта), неканцерогенными и нетератогенными, и не должны содержать тяжелых металлов.

Описанные выше требования выполняются при применении способа межфазного образования микрокапсул в соответствии с данным изобретением с применением реагентов, которые образуют полимочевинные или полиуретановые мембраны вокруг диспергированных капель или эмульсий масла, при комнатной температуре, в водных растворах. Те же самые требования, тем не менее, не выполняются при применении

методик известного уровня техники.

Подробное описание изобретения

Эфирные масла включают, но не ограничены ими, следующие масла: хлопковое, соевое, коричневое, кукурузное, кедровое, касторовое, гвоздичное, гераниевое, лемонграссовое, 5 льняное, мятное, из семян кунжута, тимьяновое, розмариновое, анисовое, базиликовое, камфорное, цитронелловое, эвкалиптовое, фенхелевое, грейпфрутовое, лимонное, мандариновое, апельсиновое, хвойное, перечное, розовое, тангериновое, чайного дерева, чайное, тминное, чесночное, перечной мяты, луковое, розмариновое, цитронелловое, лавандовое, гераниевое и миндальное мятное масло. Эти масла могут быть 10 инкапсулированы отдельно или в любом сочетании. Например, для ларвицидов от комаров масло из семян кунжута может применяться для улучшения эффективности хвойного масла, или для репеллентов от комаров может быть инкапсулирован коктейль активных ингредиентов, таких как цитронелловое, лавандовое, гераниевое масло, растворенные в миндальном масле.

15 В дополнение к эфирным маслам жидкое ядро может также содержать адъюванты или агенты, которые улучшают свойства эфирных масел, например масло из семян кунжута, которое содержит компоненты, улучшающие свойства эфирного масла, для применения в качестве ларвицидов или противомикробных средств. Количество масла из семян кунжута или подобных агентов может варьироваться от 2 до 80% композиции жидкого ядра, но 20 предпочтительно от 5 до 60%. Масло из семян кунжута действует как синергетическая добавка для эфирного масла, улучшая его свойства, так и как ларвицид или противомикробное средство, что невозможно при отдельном применении. Такое действие 25 масла из семян кунжута по улучшению активности различных пестицидов хорошо известно в данной области техники, но никогда не применялось относительно эфирных масел или инкапсулированных эфирных масел.

Размеры микрокапсул, включающих полимерную сферу и жидкое ядро, варьируются от 0,05 до 2 мм в диаметре, более предпочтительно от 0,5 до 100 микрон. Для обеспечения приемлемой летучести и стабильности и контролируемого выделения, при сохранении 30 рентабельности, процент полимера, составляющего микрокапсулы, варьируется от около 5 до около 90 процентов массовых, предпочтительно от около 50 до около 85 процентов массовых. Для инкапсулирования и замедленного выделения эфирных масел предпочтительны микрокапсулы, имеющие размер от, по крайней мере, около 0,05 до около 100 микрон, и особенно предпочтительны микрокапсулы в интервале от около 20 до около 100 микрон.

35 Дисперсию фазы эфирного масла предпочтительно осуществляют перемешиванием. Перемешивание, предпочтительно, уменьшают перед добавлением полифункционального амина к реакционной смеси. Типовые исходные скорости перемешивания составляют от около 500 об/мин до около 2000 об/мин, предпочтительно от около 1000 об/мин. до около 1200 об/мин. Точность диаметра достигается контролем скорости перемешивания 40 реакционной смеси и природы компонентов водного раствора.

В процессе получения микрокапсул несмешиваемые с водой эфирные масла с несмешиваемыми с водой ди- или полиизоцианатами, растворенными в них, диспергируют в водной фазе, с получением дисперсии капель несмешиваемой с водой фазы в водной фазе; затем к указанной дисперсии добавляют, при перемешивании, полифункциональный 45 амин и/или полиспирт, где указанные амин или спирт взаимодействуют с ди- или полиизоцианатом с получением полимочевинной или полиуретановой оболочки вокруг указанного несмешиваемого с водой материала; также могут применяться эмульгаторы и/или суспендирующие агенты, добавляемые в суспензию капель в водной фазе, для улучшения суспензии указанных микрокапсул в растворе.

50 В объеме данного изобретения под полиизоцианатами обычно понимают те соединения, которые содержат две и более изоцианатных групп в молекуле. Предпочтительными изоцианатами являются ди- и триизоцианаты, изоцианатные группы которых могут быть соединены с алифатической или ароматической группой. Алифатические полиизоцианаты

необязательно могут быть выбраны из алифатических полиизоцианатов, содержащих две изоцианатные функциональные группы, три изоцианатные функциональные группы или более чем три изоцианатные функциональные группы, или смесей таких полиизоцианатов. Предпочтительно, алифатический полиизоцианат содержит от 5 до 30 атомов углерода.

5 Более предпочтительно, алифатический полиизоцианат содержит одну или более циклоалкильную группу. Примеры предпочтительных изоцианатов включают дициклогексилметан 4,4'-диизоцианат; гексаметилен 1,6-диизоцианат; изофорон диизоцианат; триметилгексаметилен диизоцианат; тример гексаметилен 1,6-диизоцианата; тример изофорон диизоцианата; 1,4-дициклогексан диизоцианат; 1,4-  
10 (диметилизоцианато)циклогексан; биурет гексаметилен диизоцианата; мочевины гексаметилен диизоцианата; триметилен диизоцианат; пропилен-1,2-диизоцианат; и бутилен-1,2-диизоцианат. Могут применяться смеси полиизоцианатов. Примеры подходящих алифатических диизоцианатов и алифатических триизоцианатов включают тетраметилен диизоцианат, пентаметилен диизоцианат, гексаметилен диизоцианат и 4-  
15 (изоцианатометил)-1,8-октил диизоцианат. Примеры ароматических полиизоцианатов включают 2,4- и 2,6-толуол диизоцианат, нафталин диизоцианат, дифенилметан диизоцианат и трифенилметан-*p,p',p''*-триметил триизоцианат. Подходящие ароматические изоцианаты включают толуол диизоцианат (TDI: DESMODUR, зарегистрирован, TM VL, Bayer), полиметилен полифенилизоцианат (MONDUR, зарегистрирован TM MR, Miles  
20 Chemical Company), PAPI зарегистрирован NV 135 (Dow Company), 2,4,4'-дифениловый эфир триизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-дифенил диизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-дифенил диизоцианат, 1,5-нафталин диизоцианат и 4,4',4''-трифенилметан триизоцианат. Другим подходящим диизоцианатом является изофорон диизоцианат. Также подходящими являются продукты присоединения диизоцианатов с многоатомными спиртами, такими как  
25 этиленгликоль, глицерин и триметилпропан, полученные добавлением, на моль многоатомного спирта, нескольких молей диизоцианата, соответствующих количеству гидроксильных групп соответствующего спирта. Таким образом, несколько молекул диизоцианата представляют собой уретановые группы, связанные с многоатомным спиртом с получением высокомолекулярных полиизоцианатов. Другой подходящий продукт  
30 этого типа (DESMODUR, зарегистрирован TML) может быть получен взаимодействием трех молей толуол диизоцианата с одним молем 2-этилглицерина (1,1-бисметилпропана). Другие подходящие продукты получают добавлением гексаметилен диизоцианата или изофорон диизоцианата к этиленгликолю или глицерину. Предпочтительными полиизоцианатами являются дифенилметан-4,4'-диизоцианат и полиметилен  
35 полифенилизоцианат. Ди- и триизоцианаты, перечисленные выше, могут применяться отдельно или в виде смесей двух или более таких изоцианатов.

В одном из предпочтительных вариантов полиизоцианатами являются полиметилен полифенилизоцианаты. Эти соединения доступны под торговым наименованием Mondur-MRS. Соотношение молярных эквивалентов общего количества первичных аминовых или  
40 гидроксильных функциональных групп к изоцианатным функциональным группам в системе предпочтительно составляет от около 0,8:1 до 1:1,2, и более предпочтительно около 1:1,1.

Указанные полифункциональные амины могут быть любыми полиаминами, применяемыми для подобных целей в данной области техники, и аминами, применяемыми в соответствии с данным изобретением для образования полимочевинной оболочки.

45 Диамины или полиамины (например, этилендиамин, фенилендиамин, толуолдиамин, гексаметилендиамин; указанными полифункциональными аминами могут быть любые полиамины, применяемые для подобных целей в данной области техники, и особенно предпочтительны ди-, три-, тетра- или пентаамины, например, этилендиамин, диэтилентриамин, пропилендиамин, тетраэтиленпентаамин, пентаметилгексамин и  
50 подобные) присутствуют в водной фазе и присутствуют в органической/масляной фазе. Под подходящими полиаминами в объеме данного изобретения понимают, в общем, такие соединения, которые содержат две или более первичные аминогруппы в молекуле, где аминогруппы могут быть связаны с алифатическими и ароматическими группами. Примеры



подходящих алифатических полиаминов включают альфа-, омега-диамины, включая, но не ограничиваясь ими, этилендиамин, пропилен-1,3-диамин, тетраметиленпентамин, пентаметиленгексамин и 1,6-гексаметилендиамин. Предпочтительным диамином является 1,6-гексаметилендиамин.

5 Другими подходящими алифатическими полиаминами являются полиэтиленамины, включая, но не ограничиваясь ими, диэтилентриамин, триэтилентриамин, тетраэтиленпентамин, пентаэтиленгексамин.

Примеры подходящих ароматических полиаминов включают 1,3-фенилендиамин, 2,4-толуилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, 1,5-диаминонафталин, 1,3,5-триаминобензол, 2,4,6-триаминотолуол, 1,3,6-триаминонафталин, 2,4,4'-триаминодифениловый эфир, 3,4,5-триамино-1,2,4-триазол, бис(гексаметилентриамин) и 1,4,5,8-тетрааминоантрахинон. Полиамины, которые нерастворимы или недостаточно растворимы в воде, могут применяться в виде гидрохлоридов.

15 Также применяются соединения, структура которых подобна вышеперечисленным, но которые имеют один или более атомов кислорода, присутствующих в эфирных связях между атомами углерода. Предпочтительно, чтобы в аминах присутствовал атом водорода, особенно в концевых аминогруппах. Могут применяться ароматические диамины, например, толуолдиамин. Могут применяться смеси полифункциональных соединений.

20 Другими подходящими полиаминами являются те, которые содержат сульфо или карбоксильные группы в дополнение к аминогруппам. Примеры таких полиаминов включают 1,4-фенилендиаминсульфовую кислоту, 4,4'-диаминодифенил-2-сульфовую кислоту или диаминокарбоновую кислоту, такую как орнитин и лизин.

25 Такие аминосоединения также содержат анионные или катионные или амфотерные или гидрофильные группы, которые сохраняют поверхность микрокапсул инкапсулированного эфирного масла анионной, катионной или амфотерной, или гидрофильной, но не заряженной.

Ди- или полигидроксисоединения, которые могут взаимодействовать с изоцианатными группами с образованием уретановых групп, могут быть выбраны из многоатомных спиртов, таких как этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 30 1,4-гександиол, дипропиленгликоль, циклогексил-1,4-диметанол, 1,8-октандиол и полиолы, такие как поли(этиленгликоли), поли(пропиленгликоли), поли(тетраметиленгликоли) со средней молекулярной массой в интервале от 200 до 2000. Предпочтительными поперечно сшивающими агентами являются соединения, содержащие более двух гидроксильных функциональных групп, например, триметилпропан, глицерин, 35 гексан, триолы и пентаэритритол. Количество поперечно сшивающего агента по отношению к диолу составляет 5-40, предпочтительно 10-20% мас. Ароматические гидроксильные соединения могут быть выбраны из 1,3-фенилендигидрокси, 2,4-толуилендигидрокси, 4,4'-дигидроксидифенилметана, 1,5-дигидроксиафталина, 1,3,5-тригидроксибензола, 2,4,6-тригидрокси-толуола, 1,3,6-тригидроксиафталина, 2,4,4'-тригидроксидифенилового эфира. 40 Также могут применяться реагенты с гидроксильными группами, которые также содержат карбоновую кислоту, сульфоновую, фосфоновую и четвертичный аммиак, для сохранения поверхности микрокапсул инкапсулированного эфирного масла анионной, катионной или амфотерной, но незаряженной.

Катализаторы могут быть добавлены к эфирному маслу или водному раствору для 45 улучшения реакционной способности изоцианата с аминами или гидроксильными группами. Катализаторы, подходящие для применения в соответствии с данным изобретением, включают amino- или металлоорганические соединения, такие как N,N-диметиламиноэтанол, N,N-диметилциклогексиламин, бис-(2-диметиламиноэтиловый) эфир, N,N-диметилцетиламин, диаминбициклооктан, октоат олова (II) и дилаурат дибутилолова, 50 имеющий концентрацию 0,1-0,3% мас. по отношению к диолу.

А также соли металлов, третичные амины и подобные, например триэтиламин или диэтилметиламин, и соли металлов Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Mn.

Для получения дисперсий могут применяться эмульгаторы, такие как натриевые,

калиевые, магниевые, кальциевые или аммониевые соли лигнинсульфоната.

Суспендирующим агентом для улучшения суспензии указанных микрокапсул в растворе является, предпочтительно, указанный не основной эмульгатор, который выбирают из группы, включающей поливиниловый спирт низкой и высокой плотности или Tween 20, 40  
5 или 80, и указанный суспендирующий агент, который выбирают из группы, включающей карбоксиметилцеллюлозу, натриевую соль, ксантановую смолу, смолу кариа и смолу плодов рожкового дерева.

Предпочтительно, указанный не основной эмульгатор выбирают из группы, включающей поливиниловый спирт низкой и высокой плотности, или Tween 20, 40 или 80, и указанный  
10 суспендирующий агент выбирают из группы, включающей карбоксиметилцеллюлозу, натриевую соль, ксантановую смолу, смолу кариа и смолу плодов рожкового дерева.

Для водной дисперсии требуется поверхностно-активное вещество. Предпочтительно это неионное поверхностно-активное вещество. Примеры подходящих поверхностно-активных веществ включают поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС) и  
15 поли(этоксид)нонилфенол. ПВП доступен с различной молекулярной массой в интервале от около 20000 до около 90000, и все такие ПВП могут применяться, но предпочтительным является ПВП с молекулярной массой около 40000. Поли(этоксид)нонилфенолы доступны под торговым наименованием Igeral с различной молекулярной массой в зависимости от  
20 длины цепи этокси. В качестве поли(этоксид)нонилфенолов могут применяться они все, но Igeral 630, с молекулярной массой около 630, является предпочтительным поли(этоксид)нонилфенолом. Другие примеры поверхностно-активных веществ включают полиэфирные блоксополимеры, такие как Pluronic™ и Tetronic™, полиоксиэтиленовые продукты присоединения жирных спиртов, такие как поверхностно-активные вещества  
25 Vrij™, и сложные эфиры жирных кислот, такие как стеараты, олеаты и подобные. Примеры таких жирных кислот включают сорбитан моностеарат, сорбитан моноолеат, сорбитан полуторный олеат и подобные. Примеры спиртовых групп жирных эфиров включают глицерин, глюкозил и подобные. Жирные эфиры коммерчески доступны как поверхностно-активные вещества Arlacel C.RTM.

Поверхностно-активные вещества различаются по их свойствам поверхностной  
30 активности, и свойства поверхностно-активных веществ влияют на размер получаемых микрокапсул. При прочих равных условиях, применение ПВП с молекулярной массой 40000 дает микрокапсулы большего размера, чем применением Igeral 630. Применяемое поверхностно-активное вещество, и степень, и продолжительность перемешивания влияют на размер полученных микрокапсул. В общем они могут быть от около 1 до около 100  
35 микрон в зависимости от применяемых условий.

Могут применяться ионные поверхностно-активные вещества, хотя они менее предпочтительны. Могут применяться частично нейтрализованные соли полиакриловых кислот, такие как полиакрилат натрия или калия или полиметакрилат натрия или калия.

В качестве несмешиваемого с водой растворителя применяется не полярный  
40 растворитель, который инертен по отношению к реакции инкапсулирования, но в котором полиизоцианат и материал, который должен быть инкапсулирован, могут быть растворены или суспендированы. Все подходящие растворители включают углеводородные растворители, например, керосин и алкилбензолы, такие как толуол, ксилол и подобные. Желательно использовать только небольшое количество растворителя; обычно достаточно  
45 вплоть до 5% по отношению к количеству воды, в большинстве случаев предпочтительно использовать растворитель в количестве около 3% или менее.

Реакция легко проходит при комнатной температуре, но может быть предпочтительным проводить процесс при температуре ниже комнатной, до около 0°C, предпочтительно при  
50 около 15°C. Встречаются случаи, когда реакцию проводят при повышенных температурах, вплоть до 70°C, но предпочтительная температура составляет от 0 до 30°C, предпочтительно ниже 20°C.

Микрокапсулы могут быть суспендированы в воде с получением суспензии, подходящей для воздушного распыления. Суспензия может содержать суспендирующий агент,

например, полимерный суспендирующий агент, такой как гуаровая смола, рамсановая смола или ксантановая смола.

Введение светостойкого агента, при необходимости, также включено в объем данного изобретения. Подходящие светостойкие агенты включают третичные фенилендиаминовые соединения, описанные в патенте Канады № 1179682, описание которого включено сюда в качестве ссылки. Светостойкий агент может быть введен растворением его в эфирном масле и полиизоцианате, в несмешиваемом с водой растворителе. Альтернативно, светостойкий агент может быть введен в полимочевинную оболочку, как описано в патенте Канады № 1044134, описание которого включено сюда в качестве ссылки.

Капсулы получают из различных ди- и полиизоцианатов в диспергированной органической фазе. Некоторые из присутствующих изоцианатов реагируют с образованием амина, который далее реагирует с оставшимся изоцианатом на межфазовой границе с водой, и далее полимеризуется с образованием полимочевинной оболочки. Водная фаза также содержит поверхностно-активное вещество, например, этоксилированный нонилфенол или полиэтиленгликолевый эфир линейного спирта. Кроме того, водная фаза содержит защитные коллоиды, обычно полиакрилаты, метилцеллюлозу и PVA. В примерах представлен размер частиц менее 1 микрона.

В одном из предпочтительных вариантов данного изобретения инкапсулирование проводят растворением полиизоцианата (в одном из предпочтительных вариантов на основе бисфенола А) в эфирном масле, эмульгированием этой смеси в воде, содержащей ди- или полиспирт (например, полиэтиленгликоль [ПЭГ]). Имеет место предварительная реакция, в которой образуется мембрана, что дает, в основном, полиуретановое инкапсулирующее покрытие с минимальными группами мочевины, которые могут образовываться гидролизом изоцианата с водой, и полученные амины взаимодействуют с оставшимися изоцианатными группами. Конечный продукт содержит только микрокапсулы, диспергированные в воде, при отсутствии токсичных химикатов. Этот раствор далее не очищают и добавляют другие материалы, составляющие конечную композицию.

Одним из предпочтительных материалов, вводимых в инкапсулирующую мембрану во время межфазной полимеризации и/или в качестве адъюванта или добавки в водный раствор, является поливиниловый спирт. Поливиниловые спирты заявлены в процессах инкапсулирования синтетических пестицидов. Например, в недавно переданном Dow патенте США № 5925464, поданном 20 июля 1999 Mulqueen; Patrick Joseph; Smith; Geoff; Lubetkin; Steven D. небольшие микроинкапсулированные пестициды (например, хлорпирифос) могут быть инкапсулированы с применением PVA вместе с полиамином (например, диэтилентриамином) в водной фазе реакцией межфазной поликонденсации с полиизоцианатами (например, Voranate M220) с получением микрокапсул. Могут быть получены микрокапсулы, которые обладают улучшенной стабильностью при хранении, особенно в отношении вытекания активного материала из полученных микрокапсул, в частности, если микрокапсулы имеют маленький размер (например, менее 5 микрометров).

Как установлено в указанном патенте и приведено в данном изобретении, «Преимуществом способа инкапсулирования, в котором во время реакции инкапсулирования присутствует PVA, является то, что изменяя время перед добавлением полиамина, можно с определенной точностью контролировать количество полиуретана и полимочевины в стенках капсул. Так как эти два полимера имеют совершенно разный коэффициент диффузии инкапсулированного материала, соотношение полиуретана/полимочевины обеспечивает дополнительный, независимый способ контроля скорости выделения активного соединения, в дополнение к контролю посредством изменения толщины стенок капсул и размера капсул. Дополнительным преимуществом применения PVA во время реакции инкапсулирования является то, что PVA дополняет форму поверхности микрокапсулы, которая действует как пространственный барьер против агрегации во время получения или хранения, и усиливает эффективность сушки распылением и быстроту дисперсии сухого продукта в воде при необходимости».

В патенте США № 4417916 описано инкапсулирование несмешиваемых с водой

материалов, таких как гербициды, в полимочевинную оболочку. Полиизоцианат и полиамин применяют для получения полимочевины, и характеристикой данного изобретения является применение соединения лигнинсульфоната в качестве эмульгатора в реакции получения полимочевины. Концентрация несмешиваемого с водой инкапсулированного материала в примерах указана в интервале от 320 до 520 г/л композиции.

Патент США 4563212 очень близок к патенту США № 4417916, но в нем применяются эмульгаторы, отличные от лигнинсульфонатов, в частности, сульфонированные конденсаты нафталинформальдегида и сульфонированные полистиролы.

В европейском патенте № 611253 описана реакция полиизоцианатов и полиаминов для инкапсулирования материалов, таких как пестициды, в полимочевину, с применением неионных поверхностно-активных веществ, которые представляют собой блоксополимеры, содержащие гидрофильные блоки вместе с гидрофобными блоками.

В одном из описанных вариантов полиамин в виде соли добавляют к дисперсии изоцианата, полимеризацию инициируют добавлением основания. Указано, что это может улучшать стабилизацию поведения модифицирующих соединений, которые включают альдегиды, но это не подтверждено примерами.

В одном из предпочтительных вариантов, инкапсулированный материал является частично смешиваемым с водой материалом, и количество инкапсулированного частично смешиваемого с водой материала составляет, по крайней мере, 5%, предпочтительно, по крайней мере, 90% общей массы микрокапсул.

В другом аспекте данное изобретение представляет микрокапсулы, состоящие из частично смешиваемого с водой органического материала с молекулярной массой более чем около 100 и менее чем около 400, содержащего, по крайней мере, один гетероатом, инкапсулированный в полимочевинную или полиуретановую оболочку, где количество указанного инкапсулированного материала составляет, по крайней мере, 5%, предпочтительно, по крайней мере, 9% по отношению к общей массе микрокапсул.

Инкапсулирующие стенки микрокапсул получают из полимера, который может иметь различную степень пористости и размер пор. Размер пор и пористость могут изменяться хорошо известными способами, и указанный размер пор может варьироваться от микронов и субмикронных до наномикронов, и в одном из предпочтительных вариантов может быть относительно плотный барьер, где перенос через барьер достигается механизмом «диффузия раствора». Полимерные стенки в соответствии с этим изобретением могут быть выбраны из таких полимеров, как полимочевина, полиамид, полисульфонамид, полиэфир, поликарбонат или полиуретан, и составлять от около 5 до около 35 процентов массовых от массы каждой микрокапсулы. Предпочтительно, стенки микрокапсул составляют от около 10 до около 25 процентов массовых микрокапсулы.

Эмульгатор предпочтительно выбирают из группы солей лигнинсульфоновой кислоты, таких как, например, натриевая, калиевая, магниевая и кальциевая соль. Особенно эффективной является натриевая соль лигнинсульфоновой кислоты, которая обозначена здесь как лигнинсульфонатный эмульгатор или поверхностно-активное вещество.

В другом варианте данного изобретения получение микрокапсул включает водную фазу, содержащую раствор подходящего эмульгатора/поперечно сшивающей смолы, необязательного стабилизатора в виде антипенного агента, и необязательного противомикробного агента. Эмульгатор/поперечно сшивающую смолу предпочтительно получают из продукта сополимеризации стирола и малеинового ангидрида, или получают из продукта сополимеризации стирола, малеинового ангидрида и спирта. Сополимеризация стирола и малеинового ангидрида дает незтерифицированный или ангидридный сополимер. Если сополимеризацию стирола и малеинового ангидрида проводят со спиртом, кольца малеинового ангидрида раскрываются с образованием сополимера, который представляет собой полуокислоту и полуэфир соответствующего спирта, который участвует в реакции сополимеризации. Такие спирты включают, без ограничений, прямые или разветвленные низшие C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкиловые спирты. Ангидридные сополимеры и полуокислотные/полуэфирные сополимеры далее взаимодействуют с гидроксидами, такими

как гидроксид аммония, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид магния, гидроксид кальция и подобные, с получением указанных выше смол в виде растворимых в воде солей. Взаимодействие указанных выше гидроксидов с ангидридным сополимером приводит к раскрытию колец малеинового ангидрида с получением ди-соли, например, 5 динатриевой соли или дикалиевой соли. Если ангидридный сополимер взаимодействует с, например, гидроксидом аммония, кольца малеинового ангидрида раскрываются с получением амида/аммониевой соли. В контексте данного изобретения эмульгатор/поперечно сшивающую смолу предпочтительно выбирают из солей гидроксида аммония, гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида магния и гидроксида кальция 10 продукта безводной сополимеризации стирола и малеинового ангидрида; и солей гидроксида аммония, гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида магния и гидроксида кальция продукта полуокислотной/полуэфирной сополимеризации стирола и малеинового ангидрида. Особенно предпочтительными смолами являются соли гидроксида аммония и гидроксида натрия продукта безводной сополимеризации стирола и 15 малеинового ангидрида, наиболее предпочтительной является соль гидроксида аммония.

Адьюванты, которые могут быть добавлены к раствору микрокапсул для улучшения периода хранения и/или распыляемости, и характеристик эффективности, таких как адсорбция в субстрат, могут быть выбраны как из натуральных, так и из синтетических полимеров, таких как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиэтиленоксиды, 20 сополимера этилена/малеинового ангидрида, сополимера метилвинилового эфира - малеинового ангидрида, растворимой в воде целлюлозы, растворимых в воде полиамидов или полиэфиров, сополимеров или гомополимеров акриловых кислот, растворимых в воде крахмалов и модифицированных крахмалов, природных смол, таких как альгинаты, декстрины, и белков, таких как желатины и казеины.

Хотя данное изобретение в первую очередь связано со способом получения микрокапсул эфирных масел, оно также относится к микрокапсулам эфирных масел, получаемым любым из способов в соответствии с данным изобретением, описанным здесь, а также, более конкретно, относится к микрокапсулам эфирных масел, полученным любым из способов в соответствии с данным изобретением и применяемым в любой из следующих 30 областей: Дезинфицирующие и обеззараживающие композиции для твердых поверхностей, таких как прилавки, кафель, фарфоровые изделия (раковины и унитазы), полы, окна, режущие предметы, стеклянная посуда, посуда и стоматологические и хирургические инструменты; Душистые и благоприятные для кожи жидкости для нанесения на текстильные поверхности для улучшения физического состояния кожи; Противомикробные 35 салфетки, которые обеспечивают улучшенное немедленное удаление микробов; Остающиеся на поверхности противомикробные композиции, против грамотрицательных и грамположительных бактерий; Дезинфицирующие и обеззараживающие средства; Матирующие агенты в гермицидных композициях для чистки твердых поверхностей; Жидкие композиции моющих средств; Противомикробные композиции с антисептическими, 40 противовирусными и ларвицидными свойствами для лечения герпеса, головных вшей, вагинальной молочницы, бородавок и грибковых заболеваний ног, и применяемые в качестве противомикробных полосканий для рта и средств для очистки поверхностей; Лечение вшивости; Натуральные пестициды; Вкусовые добавки; Отдушки; Лечение инфекций у человека и животных; Репелленты от вшей; Болеутоляющие и 45 противовоспалительные композиции; Отдушки или репелленты от насекомых; Активные агенты в фармацевтических и косметических средствах; Полезные добавки в экструдированном мыле и/или твердых моющих средствах; Добавки к пище или табаку; Активные агенты в фармацевтических и косметических средствах; Продукты для ухода за волосами; и Зубные пасты, содержащие инкапсулированные вкусовые добавки. 50 Репелленты от комаров, муравьев и насекомых; Ларвициды от комаров; Противовирусные агенты; Противогрибковые агенты; Гели для лечения заболеваний десен; Гигиенические тампоны для женщин, не вызывающие синдрома токсического шока; Подгузники.

Хотя данное изобретение далее описано с помощью конкретных предпочтительных

вариантов, представленных в примерах, которые позволяют более полно понять и принять его аспекты, такие примеры не ограничивают объем данного изобретения. Наоборот, данное изобретение охватывает все альтернативы, модификации и эквиваленты, которые могут быть включены в объем данного изобретения, определенной формулой изобретения.

5 Таким образом, представленные ниже примеры, которые включают предпочтительные варианты, предназначены для иллюстрации практики данного изобретения, и должно быть понятно, что конкретные показатели, представленные в примерах, служат только для  
10 целей иллюстративного обсуждения предпочтительных вариантов данного изобретения и представлены как примеры того, что может считаться наиболее полезным и понятным описанием методики получения композиций, а также принципов и концептуальных аспектов  
данного изобретения.

#### ПРИМЕРЫ

**Пример 1:** Получение микрокапсул эфирного масла проводят межфазной полимеризацией, такой как описана ниже, с применением композиции 1 в таблице 1, путем  
15 смешивания 13,5 г изоцианатов с 88 г эвкалиптового масла и добавлением полученной смеси в 347 г воды, содержащей амина EDA и DETA при применении мешалки с большими сдвиговыми усилиями. Перемешивание продолжают в течение двух часов при комнатной температуре, и затем добавляют диспергирующий агент ксантановую смолу [Rodopol] (1,35  
20 граммов) с получением стабильной эмульсии, и pH доводят до 7,0 при необходимости. Композиция обеспечивает 100% гибель личинок комаров *Culex pipiens* через день при концентрации 500 ч/млн.

**Пример 2:** Повторяют методику примера 1 с применением TDI (см. композицию 2 в таблице 1) вместо Voronate M-850, полученные капсулы не обеспечивают гибель даже  
25 через 1 день при концентрации 500 ч/млн, что показывает важность выбора материала, который составляет инкапсулированную композицию.

**Пример 3:** Повторяют методику примера 2 с применением хвойного масла (см. композицию 3 в таблице 1). Инкапсулирование дает 78% выход со средним размером капсул 100 микрон.

**Пример 4:** Повторяют методику примера 1 с применением хвойного масла (см. композицию 3 в таблице 1). Инкапсулирование дает 85% выход со средним размером  
30 капсул 50 микрон.

**Пример 5:** Повторяют методику примера 2 с применением хвойного масла с 3,4 г TDI и 0,75 г EDA и 0,68 г DETA (см. композицию 5 в таблице 1). Полученные капсулы обеспечивают 97% гибель личинок комаров *Culex pipiens* через один день при  
35 концентрации 500 ч./млн.

**Пример 6:** Повторяют методику примера 5 с применением хвойного масла, 4,4 г Voronate M-580 вместо TDI и 0,75 г EDA и 0,68 г DETA (см. композицию 6 в таблице 1). Полученные капсулы обеспечивают 97% гибель личинок комаров *Culex pipiens* через один  
40 день при концентрации 500 ч./млн.

**Пример 7:** Повторяют методику примера 4 с применением хвойного масла, Voronate M-580 и TEPA и HMDA вместо EDA и DETA (см. композицию 7 в таблице 1). Полученные капсулы обеспечивают только 10% гибель личинок комаров *Culex pipiens* через один день  
при концентрации 500 ч./млн.

**Пример 8:** Повторяют методику примера 7 с применением хвойного масла и с заменой Voronate M-580 на TDI (см. композицию 8 в таблице 1). Полученные капсулы обеспечивают  
45 только 53% гибель личинок комаров *Culex pipiens* через один день при концентрации 500 ч./млн.

**Пример 9:** Повторяют методику примера 4 с применением хвойного масла, Voronate M-580 и ПЭГ 4000 вместо амина (см. композицию 9 в таблице 1). Полученные капсулы  
50 обеспечивают только 7% гибель личинок комаров *Culex pipiens* через один день при концентрации 500 ч./млн.

**Пример 10:** Повторяют методику примера 9 с применением TDI вместо Voronate M-580 (см. композицию 10 в таблице 1). Полученные капсулы обеспечивают 100% гибель личинок

комаров *Culex pipiens* через один день при концентрации 500 ч/млн при тестировании в 100 литровых бочках.

**Пример 11А:** Применяют методику примера 10 с применением различных концентраций TDI и ПЭГ 4000 (см. композицию 11 в таблице 1). Полученные капсулы, тестированные в бочках по 100 литров, обеспечивают 87% и 100% гибель личинок комаров *Culex pipiens* после одного дня при концентрации 800 и 1000 ч/млн, соответственно. Через 14 и 20 дней процент гибели для композиций с концентрацией 1000 ч/млн составлял 87% и 80%, соответственно.

**Пример 11В:** Повторяют методику примера 11А с 500 ч/млн частично кватернизированного тетраэтиленпентаамина, полученные инкапсулированные композиции обеспечивают 95% и 90% гибель личинок комаров *Culex pipiens* после 14 и 20 дней, что показывает улучшенную эффективность микрокапсул с катионной поверхностью.

**Пример 12А:** Инкапсулированное хвойное масло, полученное в примере 11, тестируют в 70-литровом бассейне. При концентрации 800 ч/млн на 1, 7, 13 и 21 день средний процент гибели личинок комаров *Culex pipiens* в трех различных бассейнах составлял, в среднем, 98%, 53%, 66% и 39%, соответственно. Неинкапсулированное хвойное масло при той же концентрации 800 ч/млн, обеспечивало только 8% гибель через один день и 0% потом. При концентрации 400 ч/млн процент гибели составлял 93% и 43% через 1 и 7 дней, соответственно.

**Пример 12В:** Если инкапсулированное хвойное масло, полученное в примере 12А, также содержит масло из семян кунжута (10% мас., от общей массы жидкого ядра из хвойного масла и масла из семян кунжута), концентрация 800 ч/млн инкапсулированной смеси на 1 и 7 дни дает, в среднем по трем бассейнам, 93% и 89% гибель личинок комаров *Culex pipiens*. Неинкапсулированное хвойное/кунжутное масло обеспечивает гибель 23% и 7% через 1 и 7 дней, соответственно. Это подтверждает синергетический эффект применения смеси хвойного масла и масла из семян кунжута по сравнению с чистым маслом из семян кунжута.

**Пример 13:** Повторяют методику примера 11, применяя ПЭГ 2000 вместо ПЭГ 4000 и более высокую концентрацию TDI (см. композицию 12 в таблице 1), и полученную смесь тестируют в 70-литровом бассейне при концентрации 400 ч./млн, что дает 70-73% гибель личинок комаров *Culex pipiens*. Неинкапсулированное хвойное масло при той же концентрации 400 ч./млн обеспечивает только 7% смертность.

**Пример 14:** Повторяют методику примера 1 с применением гвоздичного масла, эффективность инкапсулирования составляет 83%.

**Пример 15:** Получают композицию микроинкапсулированного эфирного масла по методике примера 11 с TDI и ПЭГ 4000 (композиция 13 в таблице 1), которую помещают в плоскую 70-литровую водяную баню в концентрации 800 ч./млн, что дает 90% гибель личинок комаров *A. aegypti* и *Culex pipiens*, в то время как контрольное неинкапсулированное масло обеспечивает только 10% гибель через 1 день. Эти результаты могут быть сравнимы с множеством тестов, проведенных с другими ларвицидами: например, экстракт сапонина из *Quillaja saponaria*, 800 ч./млн, дает 100% гибель личинок *A. aegypti* и *Culex pipiens* через 1-5 дней. Также проводились тесты на ларвицидное действие с применением циромазина, регулятора роста насекомых от Novartis, либо как такового, либо в инкапсулированной форме. Эффективная концентрация 0,5 г/м<sup>2</sup> циромазина обеспечивала 60% гибель через 3 дня, и наилучшая композиция с замедленным выделением обеспечивала 100% гибель через 8 дней.

**Пример 16:** Микрокапсулы эвкалиптового масла, полученные по методике примера 2 и помещенные в условия, при которых применяются мягчители тканей, обладают значительным дезинфицирующим действием против двух тестированных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*) при низких температурах. При концентрации 0,8% более чем 99% бактерий погибают. Прослеживается сильное влияние концентрации на эффективность: при увеличении концентрации активного ингредиента с 0,2% до 0,8% популяция погибших микроорганизмов увеличивается с коэффициентом в 1 миллион.

Наоборот, оксикарбонаты, которые применяются в настоящее время в Европе как заменители дезинфицирующих средств на основе хлора, обладают очень ограниченным действием против микроорганизмов при комнатной температуре.

**Пример 17:** Микрокапсулы эвкалиптового масла, полученные по методике примера 1 и нанесенные на кирпичную стену в концентрации 1,0 грамм на квадратный метр поверхности стены (по отношению к массе эфирного масла) обладают значительным дезинфицирующим действием против двух тестированных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*) при низких температурах - гибнет более чем 95% бактерий.

**Пример 18:** Микрокапсулы эвкалиптового масла, полученные по методике примера 2 и нанесенные на мраморный пол в концентрации 0,8 граммов на квадратный метр поверхности пола (по отношению к массе эфирного масла), обладают значительным дезинфицирующим действием против двух тестированных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*) при низких температурах - гибнет более чем 90% бактерий.

Таблица 1

Композиции материалов для получения инкапсулированных эфирных масел

№	Эфирное масло	Изоцианат		Вода	Амины в граммах							
		Voronate M-580 (DOW) <sup>1</sup> , грамм	TDI <sup>2</sup> , грамм		PEG 2000	PEG 4000	EDA	DETA	TEPA	HMDA	Диспергирующий агент	
1	Эвкалиптовое 88 г	17,5		347			3	2,7				Rodopol 1,35 г
2	Эвкалиптовое 88 г		13,5	307			3	2,7				Rodopol 1,35 г
3	Хвойное 88 г		13,5	347			3	2,7				Rodopol 1,35 г
4	Хвойное 88 г	17,5		307			3	2,7				Rodopol 1,35 г
5	Хвойное 88 г		3,4	362			0,75	0,68				Rodopol 1,5 г
6	Хвойное 88 г	4,4		361			0,75	0,68				Rodopol 1,5 г
7	Хвойное 90 г	17		370					3,2	2		JP-30 1,5 г
8	Хвойное 90 г		13,5	374					3,2	2		JP-30 1,5 г
9	Хвойное 70 г	13,2		262		16,3						JP-30 1,2 г
10	Хвойное 70 г		10,2	265		16,3						JP-30 1,2 г
11	Хвойное 420 г		61,2	1591		97,8						JP-30 1,5 г

**Пример 19:**

В данном примере демонстрируется применением инкапсулированных эфирных масел в качестве репеллентов от комаров.

Смесь трех эфирных масел: цитронеллового, лавандового, гераниевого, в соотношении 1:1:1 в качестве смеси активных ингредиентов растворяют в миндальном масле с получением 24% раствора активных ингредиентов от Tamar LTD, Israel под торговым наименованием Di-Tush, инкапсулируют по методике примера 1 с применением следующих условий. 153 грамма Di-Tush с концентрацией активных эфирных масел 24% смешивают с 19,8 г TDI, и полученную смесь диспергируют в водном растворе 270 г воды с 2,7 г ПВА. Через приблизительно 5 минут после образования микрокапсул добавляют 32,2 грамма ПЭГ 4000, растворенного в 75 граммах воды, и дисперсия продолжает взаимодействовать до полного образования. Добавляют Nefocide, 2,4 грамма, Rodopol, 0,7 грамма, и дигидрогенфосфат натрия. Эту композицию называют N141. Результаты тестирования на двух людях-добровольцах представлены в таблице 2.

Таблица 2  
Относительная эффективность репеллента № 141 против *Aedes aegypti* в течение 8 часов (с 8:30 до 16:30)

Репеллент № 141	Снижение количества укусов комаров (%) в течение 10 минут в клетках с комарами в течение каждого часа за 8 часов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Человек доброволец № 1		94,3	91,7	84,1	77,9	78,4	78,3	77
Человек доброволец № 2		100	100	96,3	96,7	93,5	92,3	90,1
Среднее		97,1	95,8	90,2	87,3	85,9	85,3	83,9



Процент снижения количества укусов комаров в предплечье человека-добровольца в течение 10 минут в клетках с комарами в течение каждого часа за 8 часов рассчитывают согласно формуле:

$$\text{Процент снижения} = 100 \times (C - T) / C,$$

где С - количество укусов комаров в предплечье человека-добровольца в течение 10 минут в необработанных клетках с комарами в течение каждого часа, и Т - количество укусов комаров в предплечье человека-добровольца в течение 10 минут в обработанных клетках с комарами в течение каждого часа.

**Пример 20:** Повторяют методику примера 19 с применением дополнительного количества композиции № 141 и другой композиции, полученной из Di-Tush с 48% концентрацией активных веществ, с получением композиции № 143. Обе композиции тестируют на мышах вместе с коммерчески доступным синтетическим репеллентом против комаров MO438E (29% а.и.). Результаты представлены в таблице 3. Результаты показали, что обе композиции являются хорошими репеллентами от комаров.

15

Таблица 3 Относительная эффективность репеллента № 141 против Aedes aegypti в течение 8 часов (с 8:30 до 16:30)								
Репеллент	Снижение укусов комаров (%) у трех обработанных мышей во время 8 часового тестирования							
	1	2	3	4	5	6	7	8
MO438E (20% а.и.)	100	98,8	100	100	100	100	100	98,9
#141 (6% а.и.)	100	100	100	100	99,4	99,1	100	98,9
#143 (6% а.и.)	100	100	100	100	100	100	100	98,9

20

Процент снижения посадок комаров у трех мышей в течение каждого часа рассчитывают согласно формуле:

$$\text{Процент снижения} = 100 \times (C - T) / C,$$

где С - количество посадок комаров на трех необработанных контрольных мышей в течение каждого часа в необработанной клетке с комарами, и Т - количество посадок комаров на трех обработанных контрольных мышей в течение каждого часа в обработанной клетке с комарами.

30 Специалисту в данной области техники должно быть очевидно, что данное изобретение не ограничено подробностями, приведенными в представленных выше иллюстративных примерах, и что данное изобретение может относиться к другим специфическим формам, не выходя за основные его характеристики, поэтому желательно, чтобы представленные варианты и примеры со всех сторон рассматривались только как иллюстративные и неограничивающие, со ссылкой на формулу изобретения, а не на представленное описание, и что все изменения, которые находятся в пределах значений и эквивалентности формулы изобретения, включены в объем данного изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ получения микрокапсул эфирного масла, включающий:

40 (i) растворение ди- или полиизоцианата в эфиром масле, и  
 (ii) эмульгирование полученной смеси в водном растворе, содержащем одно из ди- или полиамина или ди- или полигидрокси соединения, для инкапсулирования таким образом указанного эфирного масла, в процессе которого образуется полимочевинная или полиуретановая пленка вокруг капелек указанного эфирного масла, которая улучшает  
 45 стабильность указанного эфирного масла, снижает скорость его испарения и контролирует скорость его выделения при нанесении на субстрат.

2. Способ по п.1, в котором стадии (i) и (ii) проводят при температуре от 0 до 30°C.

3. Способ по п.2, где указанная температура является температурой окружающей среды.

4. Способ по п.1, в котором указанный водный раствор дополнительно содержит ди- или полигидрокси соединение.

5. Способ по п.1, в котором указанный водный раствор дополнительно содержит по крайней мере один агент, выбранный из адъювантов, эмульгаторов, суспендирующих агентов, диспергаторов и пространственных барьерных полимеров.

6. Способ по п.5, в котором указанное эфирное масло инкапсулируют вместе с по крайней мере одним адъювантом.

7. Способ по п.6, в котором указанный по крайней мере один адъювант выбирают из группы, состоящей из масла из семян кунжута, поливинилового спирта,

5 поливинилпирролидона, полиэтиленоксидов, сополимера этилена/малеинового ангидрида, сополимера метилвинилового эфира-малеинового ангидрида, растворимой в воде целлюлозы, растворимых в воде полиамидов или полиэфиров, сополимеров акриловой кислоты, гомополимеров акриловой кислоты, растворимого в воде крахмала, модифицированного крахмала, альгината, декстрина, желатина и казеина.

10 8. Способ по п.1, в котором указанные эфирные масла выбирают из хлопкового, соевого, коричневого, кукурузного, кедрового, касторового, гвоздичного, гераниевого, лемонграссового, льняного, мятного, из семян кунжута, тимьянового, розмаринового, анисового, базиликового, камфорного, цитронеллового, эвкалиптового, фенхелевого, 15 грейпфрутового, лимонного, мандаринового, апельсинового, хвойного, перечного, розового, тангеринного, чайного дерева, чайного, тминного, чесночного, перечной мяты, лукового, розмаринового, цитронеллового, лавандового, гераниевого и миндального и мятного масел, и их смесей.

9. Способ по п.1, в котором указанный ди- или полиизоцианат выбирают из дициклогексилметан 4,4'-диизоцианата, гексаметилен-1,6-диизоцианата, изофорон 20 диизоцианата, триметилгексаметилен диизоцианата, тримера гексаметилен 1,6-диизоцианата, тримера изофорон диизоцианата, 1,4-циклогексан диизоцианата, 1,4-(диметилизоцианато)циклогексана, биурета гексаметилен диизоцианата, мочевины гексаметилен диизоцианата, триметилен диизоцианата, пропилен-1,2-диизоцианата, 25 бутилен-1,2-диизоцианатных смесей алифатических диизоцианатов, алифатических триизоцианатов, тетраметилен диизоцианата, пентаметилен диизоцианата, гексаметилен диизоцианата, 4-(изоцианатометил)-1,8-октил диизоцианата, ароматических полиизоцианатов, 2,4-толуол диизоцианата, 2,6-толуол диизоцианата, нафталин диизоцианата, дифенилметан диизоцианата, трифенилметан-р,р',р"-триметил триизоцианата, ароматических изоцианатов, толуол диизоцианата, полиметилен полифенилизоцианата, 30 2,4,4'-дифенилового эфира триизоцианата, 3,3'-диметил-4,4'-дифенил диизоцианата, 3,3'-диметокси-4,4'-дифенил диизоцианата, 1,5-нафталин диизоцианата, 4',4"-трифенилметан триизоцианата и изофорон диизоцианата.

10. Способ по п.1, в котором указанный диамин или полиамин выбирают из этилендиамина, диэтилентриамины, пропилендиамина, тетраэтиленпентамина, 35 пентаметилен гексамина, альфа-омега-диаминов, пропилен-1,3-диамина, тетраметилендиамина, пентаметилендиамина, 1,6-гексаметилендиамина, полиэтиленаминов, диэтилентриамины, триэтилентриамины, пентаэтиленгексамина, 1,3-фенилендиамина, 2,4-толуилендиамина, 4,4'-диаминодифенилметана, 1,5-диаминоафталина, 1,3,5-триаминобензола, 2,4,6-триаминотолуола, 1,3,6- 40 триаминонафталина, 2,4,4'-триаминодифенилового эфира, 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола, бис(гексаметилентриамин)а и 1,4,5,8-тетрааминоантрахинона.

11. Способ по п.1, в котором указанное ди- или полигидрокси соединение выбирают из этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля, 1,4-бутандиола, 1,4-гександиола, 45 дипропиленгликоля, циклогексил 1,4-диметанола, 1,8-октандиола, поли(этиленгликолей), поли(пропиленгликолей), поли(тетраметиленгликолей), триметилпропана, глицерина, гексантриолов, пентаэритрита, 1,3-фенилендигидрокси, 2,4-толуилендигидрокси, 4,4'-дигидрокси-дифенилметана, 1,5-дигидрокси-нафталина, 1,3,5-тригидроксибензола, 2,4,6- тригидрокси-толуола, 1,3,6-тригидрокси-нафталина, 2,4,4'-тригидрокси-дифенилового эфира и поливинилового спирта.

50 12. Способ по п.1, в котором указанный водный раствор дополнительно содержит по крайней мере один компонент из натриевых, калиевых, магниевых, кальциевых или аммониевых солей лигнинсульфоната; поливинилового спирта низкой и высокой плотности; Tween 20; Tween 40; Tween 80; карбоксиметилцеллюлозы; ксантановой смолы; смолы

кариа; смолы плодов рожкового дерева; поливинилпирролидона (ПВП); растворимого в воде поливинилового спирта (ПВС); поли(этоксид)нонилфенола; полиэфирных блоксополимеров; полиоксиэтиленовых продуктов присоединения жирных спиртов и сложных эфиров жирных кислот.

- 5 13. Способ по п.1, который дополнительно включает стадию взаимодействия указанных микрокапсул эфирного масла с реагентом, содержащим амин или гидроксил.
14. Способ по п.1, в котором указанные эфирные масла отличаются от имбирного масла, хлопкового масла или их смеси.
15. Микрокапсулы эфирного масла, полученные способом по любому из пп.1-14.
- 10 16. Микрокапсулы эфирного масла по п.15, которые имеют размер от 0,5 до 100 мкм.
17. Микрокапсулы эфирного масла по п.15, содержащие от 60 до 95% эфирного масла.
18. Ларвицидная композиция, включающая микрокапсулы эфирного масла по любому из пп.15-17.
- 15 19. Дезинфицирующая композиция, включающая микрокапсулы эфирного масла по любому из пп.15-17.
20. Репеллентная композиция, включающая микрокапсулы эфирного масла по любому из пп.15-17.

20

25

30

35

40

45

50