



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 364 998**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/11 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

B01J 13/18 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08700548 .4**

(96) Fecha de presentación : **06.02.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2111214**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.2009**

(54) Título: **Microcápsulas.**

(30) Prioridad: **13.02.2007 EP 07290178**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2011

(73) Titular/es: **GIVAUDAN S.A.**
Chemin de la Parfumerie 5
1214 Vernier, CH

(72) Inventor/es: **Cavin, Laurent;**
Geffroy, Cédric;
Harrison, Ian, Michael;
Hotz, Jutta;
Mathys, Marion y
Quellet, Christian

(74) Agente: **Durán Moya, Carlos**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Microcápsulas

La presente invención se refiere a composiciones líquidas que contienen microcápsulas estables, dispersables en agua, cargadas eléctricamente y altamente permanentes respecto a tejidos, que contienen ingredientes micro-encapsulados, tales como fragancias, aromas, contrarrestadores de malos olores, pro-fragancias o mezclas de las mismas, pretendidas para su utilización en productos de consumo tales como detergentes y acondicionadores y en particular que pueden controlar la activación y difusión de los ingredientes en el tiempo en respuesta a un estímulo externo constituido por rotura mecánica y/o calor.

Es bien sabido que ingredientes tales como fragancias, insecticidas, sustancias que contrarrestan malos olores, fungicidas y anti-mohos, y similares pueden encapsularse en una microcápsula que comprende una cubierta sólida o membrana, que los protege de su entorno inmediato y actúa como un medio para su liberación controlada. Un método popular y conveniente de producción de dichas formulaciones encapsuladas comprende dispersar el ingrediente en un líquido y crear una membrana polimérica sobre la superficie de las gotas. Los ejemplos de procedimientos adecuados incluyen la coacervación simple y compleja de gelatina con goma arábiga seguida de la reticulación con glutaraldehído. De forma más general, pueden utilizarse muchos polímeros o mezclas de polímeros capaces de formar complejos insolubles en condiciones específicas para formar dichas membranas interfaciales mediante el llamado procedimiento de separación de fases de polímeros.

Como alternativa, pueden producirse membranas interfaciales mediante la policondensación de diversos co-monómeros y macrómeros. La policondensación de urea con formaldehído (UF), melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) con formaldehído (MF) para formar las llamadas microcápsulas aminoplastas es el más popular entre estos procedimientos, que conduce a cubiertas que comprenden resinas altamente reticuladas (también conocida como resina termoendurecible). Los materiales termoendurecibles aminoplastos a base de benzoguanamina y formaldehído, así como de glicolurilo y formaldehído, se utilizan en la industria de recubrimientos. Por otro lado, también son bien conocidas microcápsulas que tienen cubiertas de poliéster termoplástico, poliamidas, etc., aunque la mayoría de estos últimos materiales son más propensos al plastificado y la fuga que los derivados de resinas termoendurecibles.

Estos procedimientos establecidos convierten esencialmente emulsiones que comprenden una fase oleosa dispersada que contiene el ingrediente a encapsular y una fase acuosa continua en una suspensión de perlas sólidas que comprende un núcleo rodeado por una membrana, cuya permeabilidad depende de una serie de factores, incluyendo el grado de reticulación y/o el grosor de dicha membrana.

Cuando se aplican a fragancias, estas microcápsulas se utilizan habitualmente para generar efectos sensoriales sorprendentes, tales como una mayor intensidad o impacto del perfume, en algún momento cuando las microcápsulas se rompen por la acción de la presión o la fricción. Esta estrategia se utiliza en los llamados sistemas "rasca y huele". Éstas pueden utilizarse, opcionalmente junto con perfume no encapsulado, en productos de consumo líquidos.

Sin embargo, cuando se utilizan en productos de consumo, estas cápsulas generalmente padecen graves problemas de estabilidad, tales como rotura de la pared bajo el efecto de la presión osmótica o extracción del perfume mediante la acción conjugada de los tensioactivos y perfume externo, no encapsulado presente en la base del producto, especialmente después de almacenamiento prolongado a elevadas temperaturas. Esto conduce a una pérdida de perfume. Esto puede evitarse reforzando la pared de las microcápsulas mediante diversos medios, tales como aumentando la densidad de reticulación de la pared o aplicando un recubrimiento a ésta. Sin embargo, esto conduce generalmente a un aumento de la carga requerida para romper las microcápsulas y, por consiguiente, hace más difícil la liberación de la fragancia encapsulada.

Un problema adicional que se plantea en la técnica es la presencia de formaldehído libre, o la generación de formaldehído, especialmente en condiciones ácidas. El formaldehído es una sustancia muy indeseable, y su emisión debe ser mínima, preferentemente inexistente.

Una meta deseable es un producto que tenga tanto una fragancia externa, no encapsulada como una fragancia microencapsulada, siendo la última diferente en potencia y calidad de la primera. Las cápsulas deben ser lo suficientemente estables a lo largo del tiempo en productos de consumo acuosos que contienen altos niveles de tensioactivos y sales, pero con un adecuadamente alto grado de frangibilidad para que puedan proporcionar, incluso después de almacenamiento prolongado a elevadas temperaturas, la liberación de diferentes impresiones olfativas cuando se someten a ligeras tensiones mecánicas, tales como las que se producen al plegar, ponerse, llevar puesta y quitarse una prenda. Otra meta deseable es un producto que tenga un nivel reducido de formaldehído libre y naciente.

Se ha descubierto ahora que es posible preparar microcápsulas que comprenden un terpolímero aminoplasto de melamina-formaldehído que contiene fracciones de poliol, y especialmente fracciones de poliol aromáticos, que

cumplen sustancialmente todos los requisitos anteriores. Se dan a conocer, por lo tanto, microcápsulas que comprenden un núcleo de fragancia y una cubierta de polímero aminoplasto, siendo la composición de la cubierta del 75-100% de una resina termoendurecible que comprende el 50-90%, preferentemente del 60-85%, de un terpolímero y del 10-50%, preferentemente del 10-25%, de un estabilizante polimérico; comprendiendo el

(a) del 20-60%, preferentemente el 30-50% de fracciones derivadas, como mínimo, de una poliamina,

(b) del 3-50%, preferentemente el 5-25% de fracciones derivadas, como mínimo, de un poliol aromático; y

(c) del 20-70%, preferentemente el 40-60% de fracciones seleccionadas entre el grupo que comprende fracciones alquilenos y alquilenoxi que tienen de 1 a 6 unidades de metileno, preferentemente de 1 a 4 unidades de metileno y de la forma más preferente 1 unidad de metileno;

comprendiendo adicionalmente las microcápsulas opcionalmente hasta el 25%, preferentemente hasta el 10% de un polímero catiónico.

En esta descripción, a no ser que se indique específicamente lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

Por "fracción" se entiende una entidad química, que forma parte del terpolímero y que se deriva de una molécula particular. El terpolímero descrito anteriormente en el presente documento puede ser cualquier terpolímero que comprende las fracciones descritas anteriormente en el presente documento, y puede prepararse mediante cualquiera de los muchos métodos adecuados conocidos en la técnica. Los ejemplos de fracciones de poliamina adecuados incluyen, aunque no se limitan a, aquellos derivados de urea, melamina, 1,5-diamino-2,4,6-triazina 3-sustituida y glicourilo. Los ejemplos de fracciones de poliol aromáticos adecuados incluyen, aunque no se limitan a, aquellos derivados de fenol, 3,5-dihidroxitolueno, Bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, xilenol, polihidroxinaftaleno y polifenoles producidos mediante la degradación de celulosa y ácidos húmicos.

La utilización de la expresión "derivado de" no significa necesariamente que la fracción en el terpolímero se derive directamente de la propia sustancia, aunque éste puede ser (y a menudo es) el caso. De hecho, uno de los métodos más convenientes de preparación del terpolímero implica la utilización de poliaminas alquiloladas como materiales de partida; éstas combinan en una única molécula las fracciones (a) y (c) mencionadas anteriormente en el presente documento.

Las poliaminas alquiloladas adecuadas abarcan mezclas de poliaminas mono- o polialquiloladas, que a su vez pueden estar parcialmente alquiladas con alcoholes que tienen de 1 a 6 unidades de metileno. Las poliaminas alquiladas, especialmente adecuadas para el propósito de la presente invención, incluyen pre-condensados de mono- y polimetilol-urea, tales como los disponibles en el mercado con la marca registrada URAC (de Cytec Technology Corp.) y/o pre-condensados de mono- y polimetilol-1,3,5-triamino-2,4,6-triazina parcialmente metilados, tales como los disponibles en el mercado con la marca registrada CYMEL (de Cytec Technology Corp.) o LURACOLL (de BASF), y/o pre-condensados de mono- y polialquilol-benzoguanamina, y/o pre-condensados de mono- y polialquilol-glicourilo. Estas poliaminas alquiloladas pueden proporcionarse en formas parcialmente alquiladas, obtenidas mediante adición de alcoholes de cadena corta que tienen habitualmente de 1 a 6 unidades de metileno. Se sabe que estas formas parcialmente alquiladas son menos reactivas y, por lo tanto, más estables durante el almacenamiento. Las polialquilol-poliaminas preferentes son polimetilol-melaminas y polimetilol-1-(3,5-dihidroxi-metilbencil)-3,5-triamino-2,4,6-triazina.

Como alternativa, pueden utilizarse poli[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)]poliaminas, incluyendo di-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)]urea, tri-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)]melamina, tetra-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)]glicourilo y di-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)]benzguanidina.

El estabilizante polimérico impide que las microcápsulas se aglomeren, actuando de este modo como un coloide protector. Éste se añade a la mezcla monomérica antes de la polimerización, y esto da como resultado en que es parcialmente retenido por el polímero, mientras que otra parte pasa a la fase continua.

Los ejemplos particulares de estabilizantes poliméricos adecuados incluyen copolímeros acrílicos que portan grupos sulfonato, tales como los disponibles en el mercado con la marca registrada LUPASOL (de BASF), tales como LUPASOL PA 140 o LUPASOL VFR; copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, copolímeros de acrilatos de alquilo y N-vinilpirrolidona, tales como los disponibles con la marca registrada Luviskol (por ejemplo, LUVISKOL K 15, K 30 o K 90 de BASF); policarboxilatos de sodio (de Polyscience Inc.) o poli(estirensulfonato) de sodio (de Polyscience Inc.); copolímeros de éter vinílico y metilvinílico - anhídrido maleico (por ejemplo, AGRIMERTM VEMATM AN, de ISP), y copolímeros de etileno, isobutileno o estireno-anhídrido maleico. Por lo tanto, los estabilizantes poliméricos preferentes son polielectrolitos aniónicos.

Opcionalmente, las microcápsulas pueden estar recubiertas con un polímero catiónico. El polímero catiónico permite la neutralización parcial o completa de la carga eléctrica negativa portada por las microcápsulas, o incluso la conversión de las microcápsulas cargadas negativamente en microcápsulas cargadas positivamente.

Los polímeros catiónicos preferentes comprenden derivados de celulosa catiónicos, tales como los disponibles con la marca registrada UCARE (de Amerchol), y gomas cuaternizadas, tales como gomas guar cuaternizadas disponibles con la marca registrada JAGUAR (de Rhodia), polietilenimina, tal como las disponibles en el mercado con la marca registrada LUPASOL (de BASF), poliacrilatos y acrilamidas catiónicas, gelatina e hidrolizados de proteínas cuaternizadas, y aminosiliconas cuaternizadas.

Otros compuestos catiónicos que pueden utilizarse incluyen la gama de Polyquaternium, todos los cuales tienen una serie de grupos de amonio cuaternario, especies poliméricas tales como polímeros de cloruro de dialildimetilamonio/acrilamida, por ejemplo, los disponibles con la marca registrada MERQUAT (de Nalco) y copolímeros de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilaminoalquilo cuaternizado, por ejemplo, los disponibles con la marca registrada GAFQUAT HS 50 y HS 100 (de ISP).

Las microcápsulas del tipo descrito anteriormente en el presente documento se dan a conocer en forma de suspensión acuosa, que tiene habitualmente del 20 a 50% de contenido de sólidos, y más habitualmente del 30 al 45% de contenido de sólidos, donde la expresión "contenido de sólidos" se refiere al peso total de las microcápsulas. El tamaño promedio de las microcápsulas puede variar entre 1 micrómetro y 100 micrómetros, o más, dependiendo del esfuerzo de cizalladura de mezclado aplicado al sistema durante la formación de microcápsulas. La selección del intervalo del tamaño y la distribución del tamaño de la microcápsula más apropiados depende de la aplicación prevista. En el caso en el que las microcápsulas se van a utilizar en productos de lavandería, se ha descubierto que las microcápsulas que tienen un tamaño que varía entre 20 y 60 micrómetros ofrecen un rendimiento óptimo en términos de depósito e impacto olfativo cuando se frota con un esfuerzo de cizalladura de pequeño a moderado. Éste es un descubrimiento sorprendente, ya que la técnica anterior reivindica preferentemente microcápsulas que tienen un tamaño menor de 20 micrómetros para dichas aplicaciones.

La suspensión puede contener coadyuvantes de la formulación, tales como hidrocoloides estabilizantes y de control de la viscosidad, biocidas, y eliminadores de formaldehído adicionales.

Habitualmente, se utilizan hidrocoloides para mejorar la estabilidad coloidal de la suspensión frente a la coagulación, sedimentación y cremado. El término "hidrocoloide" se refiere a una amplia clase de polímeros hidrosolubles o hidrodispersables que tienen carácter aniónico, catiónico, zwitteriónico o no iónico. Los hidrocoloides útiles para el propósito de la presente invención abarcan: polícarbohidratos, tales como almidón, almidón modificado, dextrina, maltodextrina, y derivados de celulosa, y sus formas cuaternizadas; gomas naturales tales como ésteres de alginato, carragenano, xantanos, agar-agar, pectinas, ácido péctico, y gomas naturales tales como goma arábiga, goma tragacanto y goma karayá, gomas guar y gomas guar cuaternizadas; gelatina, hidrolizados de proteína y sus formas cuaternizadas; polímeros y copolímeros sintéticos, tales como copolímero de poli(vinilpirrolidona-co-acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo), poli(ácido (met)acrílico), poli(ácido maleico), poli((met)acrilato de alquilo-co-ácido (met)acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(óxido de alquilen), poli(éter vinilmetílico), poli(éter vinílico-co-anhídrido maleico), y similares, así como poli-(etilenimina), poli((met)acrilamida), poli(óxido de alquilen-co-dimetilsiloxano), poli(aminodimetilsiloxano), y similares, y sus formas cuaternizadas;

Los eliminadores de formaldehído típicos comprenden compuestos capaces de unirse a formaldehído libre en medios acuosos, tales como sulfito sódico, melamina, glicina, y carbohidrazina. Sin embargo, cuando se pretende utilizar las microcápsulas en productos que tienen un pH bajo, tales como acondicionadores de tejidos, los eliminadores de formaldehído se seleccionan preferentemente entre beta dicetonas, tales como beta-cetoésteres, o entre 1,3-dioles, tales como propilenglicol. Los beta-cetoésteres preferentes comprenden malonatos de alquilo, acetoacetatos de alquilo y acetoacetatos de alcohol polivinílico.

Las microcápsulas, según la presente invención, se caracterizan, además, por una relación de masa nominal de la cubierta con respecto al núcleo menor del 15%, preferentemente menor del 10% y de la forma más preferente menor del 5%. De hecho, las microcápsulas pueden tener cubiertas extremadamente finas y frangibles.

La relación de la cubierta con respecto al núcleo se obtiene midiendo la cantidad efectiva de microcápsulas oleosas con perfume encapsulado que se han lavado previamente con agua y separado por filtración. Esto se consigue extrayendo la torta de la microcápsula húmeda mediante extracción con disolvente asistida por microondas y el posterior análisis por cromatografía de gases del extracto.

En comparación con las microcápsulas de aminoplasto de la técnica anterior, las microcápsulas de la presente invención muestran una serie de ventajas inesperadas. Éstas incluyen:

- un nivel significativamente menor de niveles de formaldehído en equilibrio en medios ácidos,

- la capacidad de alojar una gama mucho más amplia de composiciones de fragancia respecto a al caso anterior, incluyendo composiciones de fragancia cuya encapsulación ha sido difícil o incluso imposible mediante métodos conocidos,

- la preparación de estas microcápsulas requiere mucho menos de los materiales de partida de poliamina alquilolada mencionados anteriormente en el presente documento que las microcápsulas convencionales. Las microcápsulas requieren menos del 40% de los materiales de partida de poliaminas alquiloladas requeridos habitualmente para obtener el mismo rendimiento de encapsulación (según se define como la relación de fragancia encapsulada respecto a la fragancia total proporcionada antes de que tenga lugar la encapsulación). Esto contribuye significativamente a reducir el nivel de formaldehído libre residual y en equilibrio en el sistema,

- la cantidad global de material de la cubierta requerida para construir una microcápsula estable se reduce considerablemente, conduciendo a paredes de la cápsula más finas y un mucho mejor equilibrio de frangibilidad respecto a estabilidad de lo que se ha podido obtener hasta el momento. Esto conduce a una retención de perfume sorprendentemente alta, en comparación con el muy pequeño grosor de la pared de la microcápsula,

- las microcápsulas son mucho menos propensas al plastificado por fragancias externas, no encapsuladas,

- las microcápsulas muestran un nivel mucho menor del formaldehído libre residual o en equilibrio de lo que podría esperarse, en base a la reducción de masa de los materiales encapsulados solamente. Esto da a entender una mejor neutralización de los grupos metilol sin reaccionar de las resinas y una constante de equilibrio de policondesación más favorable. Esta ventaja ayuda a hacer a las microcápsulas de la presente invención altamente adecuadas para productos de lavandería, específicamente, detergente en polvo o líquido y suavizantes de tejidos líquidos,

- las microcápsulas pueden utilizarse en forma aniónica, es decir sin ningún recubrimiento catiónico, en acondicionadores de tejidos, sin impedir su substantividad sobre algodón, poliéster y otros tejidos. Éste es un resultado sorprendente, que no podía anticiparse a partir de la técnica anterior.

La suspensión de microcápsulas según la presente invención es capaz, además, de liberar microcápsulas cargadas eléctricamente, caracterizadas por un potencial zeta absoluto que varía entre 0,1 mV y 100 mV cuando se dispersa en agua desionizada.

Por "potencial zeta" (ζ) se entiende el potencial electrostático aparente generado por cualesquiera objetos cargados eléctricamente en solución, según lo medido mediante técnicas de medición específicas. Una descripción detallada de la base teórica y la relevancia práctica del potencial zeta puede encontrarse, por ejemplo, en el documento "Zeta Potential in Colloid Sciences" [El potencial zeta en la ciencia coloidal] (Robert. J. Hunter; Academic Press, Londres 1981, 1988). El potencial zeta de un objeto se mide a cierta distancia de la superficie del objeto y generalmente no es igual a y es menor que el potencial electrostático en la propia superficie. Sin embargo, su valor proporciona una medición adecuada de la capacidad del objeto para establecer interacciones electrostáticas con otros objetos presentes en la solución, tales como tensioactivos, polielectrolitos y superficies. El potencial zeta es una medición relativa y su valor depende de la manera en que se mida. En el presente caso, el potencial zeta de las microcápsulas se mide mediante el llamado método de fase de dispersión de luz, utilizando un instrumento ZetaPALS (de Brookhaven Instruments Corporation). El potencial zeta de un objeto dado también puede depender de la cantidad de iones presentes en la solución. Los valores del potencial zeta especificados en la presente solicitud se miden en agua desionizada, donde solamente están presentes los contraiones de las microcápsulas cargadas, o en la solución de lavado, donde otras especies cargadas están presentes. Por "potencial zeta absoluto" ($|\zeta|$) se entiende el valor absoluto del potencial zeta sin referencia a su signo (positivo o negativo). Por lo tanto, objetos cargados negativamente que tienen un potencial zeta de -10 mV y especies cargadas positivamente que tienen un potencial zeta de +10 mV tienen el mismo potencial zeta absoluto.

En una realización particular, una composición que utiliza las microcápsulas descritas anteriormente en el presente documento se caracteriza por su capacidad de suministrar microcápsulas para acondicionadores de tejidos, teniendo las microcápsulas un potencial zeta negativo que varía entre -0,1 mV y -100 mV cuando se dispersan en agua desionizada.

Las microcápsulas son altamente frangibles, por cuyo término se entiende la capacidad de las microcápsulas secas según la presente invención para romperse y liberar el perfume encapsulado bajo la acción de una fuerza de rotura normal no superior a 9 mN para microcápsulas que tienen un diámetro de 60 micrómetros y no superior a 3 mN para microcápsulas que tienen un diámetro de 35 micrómetros, lo que corresponde a una presión de rotura no superior a 6×10^6 MPa. Habitualmente, la presión de rotura de las microcápsulas según la presente invención no supera de 1 a 10 MPa, preferentemente de 4 a 7 MPa. Tanto la fuerza de rotura como la presión de rotura pueden medirse mediante diversos métodos, tales como un ensayo de nano-indentación, como se describe en el ejemplo 3, o un ensayo de rotura osmótica. Estas fuerzas mencionadas anteriormente se refieren a las aplicadas actualmente a una prenda cuando se pliega, alguien se la pone, se lleva puesta o alguien se la quita.

Por "microcápsula seca" se entiende microcápsulas que han sido sometidas a condiciones de secado habituales tales como aquellas que prevalecen durante el secado al aire libre o el secado en secadora.

Las microcápsulas para su utilización en acondicionadores de tejidos acuosos, líquidos constituyen una realización particular de la presente invención y se obtienen siguiendo las etapas de:

1. Añadir y disolver poliamina alquilolada o pre-condensados de poli[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxil)]poliamina y estabilizante polimérico en agua desionizada con mezclado con cizalladura moderada,

1A. Opcionalmente calentar la mezcla anterior a 85°C durante 90 minutos,

2. Añadir un aceite de fragancia a la solución anterior y emulsionar el sistema en mezclado con cizalladura de moderada a alta, con lo que la velocidad de agitación y la geometría del mezclador se definen en función del intervalo de tamaño de la microcápsula promedio deseado y de la distribución de tamaño de la microcápsula,

3. Ajustar el pH a un intervalo de 3 a 4,5 añadiendo ácido fórmico, y la temperatura a un intervalo de 30 a 45°C, durante un periodo de duración de 1 a 3 horas, mientras se mantiene la misma velocidad de agitación,

4. Mientras se realiza la etapa 3, añadir un poliol aromático al medio de reacción, al comienzo o al final de la etapa 3, o de forma continua, o por etapas durante la etapa 3.

5. Calentar la mezcla hasta de 50 a 90°C durante un periodo de duración de 1 a 5 horas.

5A. Mientras se realiza la etapa 5, opcionalmente añadir un poliol aromático a la mezcla de reacción,

6. Enfriar el sistema a temperatura ambiente.

En una composición típica según la presente invención, la cantidad típica de aceite de perfume añadida al medio de reacción que forma el terpolímero está entre el 20 y el 50% en peso, preferentemente entre el 30 y el 40% en peso, de la forma más preferente entre el 35 y el 40% en peso de la mezcla total. El intervalo de composición de los otros ingredientes que entran en la microencapsulación se da más adelante para una concentración nominal de perfume del 38% en peso. Sin embargo, será obvio para cualquier experto en la materia que la modificación de este nivel nominal de aceite de perfume requerirá la optimización de los niveles de los otros ingredientes.

Por lo tanto, para una concentración nominal de aceite de perfume del 38% en peso, la composición del medio de reacción será preferentemente la siguiente:

- del 1 al 10% en peso, preferentemente del 2 al 8% en peso y de la forma más preferente del 3 al 4% en peso de poliaminas alquiloladas,

- del 0,1 al 3% en peso, preferentemente del 0,3 al 2% en peso y de la forma más preferente del 0,5 al 1,5% en peso de polioles aromáticos,

- del 0,1 al 3% en peso, preferentemente del 0,3 al 2% en peso y de la forma más preferente del 0,5 al 1,5% en peso de polímero estabilizante.

siendo el resto agua.

Los materiales de fragancia para su utilización en composiciones de la presente invención pueden seleccionarse entre productos naturales tales como aceites esenciales, absolutos, resinoideos, resinas, extractos, y componentes de perfume sintéticos tales como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, acetales, cetales y nitrilos, incluyendo compuestos saturados e insaturados, compuestos alifáticos, carbocíclicos y heterocíclicos, o precursores de cualquiera de los anteriores. Otros ejemplos de composiciones odorantes que pueden utilizarse se describe en H 1468 (United States Statutory Invention Registration [Registro Obligatorio de Invenciones de Estados Unidos]).

Los ejemplos de componentes de fragancia preferentes son cualquiera de aquellas fragancias seleccionadas entre Agrumex, Aldron, Ambrettolide, Ambroxan, cinamato de bencilo, salicilato de bencilo, Boisambrene, cedrol, acetato de cedrilo, Celestolide/Crysolide, Cetalo, etoxalato de citronelilo, Fixal, Fixolide, Galaxolide, Acetato de Guaiacwood (madera de palo santo), salicilato de cis-3-hexenilo, aldehído hexilcinámico, salicilato de hexilo, Iso E Super, benzoato de linalilo, cinamato de linalilo, fenilacetato de linalilo, Javanol, metil cedril cetona, Moskene, Almizcle, cetona de almizcle, tibetina de almizcle, xilol de almizcle, acetato de miraldilo, acetato de nerolidilo, Novalide, Okoumal, caprilato de para-cresilo, fenilacetato de para-cresilo, Phantolid, cinamato de feniletilo, salicilato de feniletilo, Rose Crystals, Rosone, Sandela, tetradecanitrilo, Thibetolide, Traseolide, Trimofix O, 2-metil pirazina, acetaldehído fenetil propil acetal, acetofenona, alcohol C6 (en lo sucesivo la notación Cn comprende todas las sustancias que tienen n átomos de carbono y una función hidroxilo), alcohol C8, aldehído C6 (en lo sucesivo la

notación Cn abarca todos los isómeros que tienen n átomos de carbono y una función aldehído), aldehído C7, aldehído C8, aldehído C9, aldehído nonenílico, glicolato de alilamilo, caproato de alilo, butirato de amilo, aldehído anísico, benzaldehído, acetato de bencilo, bencil acetona, alcohol bencílico, butirato de bencilo, formiato de bencilo, iso-valerato de bencilo, éter bencilmetílico, propionato de bencilo, acetato de bergamilo, acetato de butilo, alcanfor, 3-metil-5-propil-2-ciclohexenona, aldehído cinámico, cis-3-hexenol, acetato de cis-3-hexenilo, formiato de cis-3-hexenilo, iso-butilato de cis-3-hexenilo, propionato de cis-3-hexenilo, tiglato de cis-3-hexenilo, citronelal, citronelol, citronelil nitrilo, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, aldehído cumínico, Cyclal C, éster (ciclohexiloxi)-2-propenílico del ácido acético, damascenona, alfa-damascona, beta-damascona, formiato de decahidro beta-naftilo, malonato de dietilo, dihidro-jasmona, dihidro-linalool, dihidro-mircenol, dihidro-terpineol, antranilato de dimetilo, dimetil bencil carbinol, acetato de dimetil bencil carbinilo, dimetil octenona, Dimetol, dimircetol, estragol, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, heptoato de etilo, etil linalool, salicilato de etilo, butirato de etil-2-metilo, eucaliptol, eugenol, acetato de fenchilo, alcohol fenchílico, 4-fenil-2,4,6-trimetil 1,3-dioxano, 2-octinoato de metilo, 4-isopropilciclohexanol, 2-sec-butilciclohexanona, acetato de estiralilo, geranil nitrilo, acetato de hexilo, alfa-ionona, acetato de isoamilo, acetato de isobutilo, iso-ciclocitral, dihidroisojasmona, iso-mentona, iso-pentirato, iso-pulegol, cis-jasmona, levo-carvona, fenilacetaldehído glicerilacetal, éter 3-hexenilmetílico del ácido carbónico, 1-metil-ciclohexa-1,3-dieno, linalool, óxido de linalool, pentanoato de éster 2-etil etílico, 2,6-dimetil-5-heptenal, mentol, mentona, metil acetofenona, metilamil cetona, benzoato de metilo, aldehído alfa-metil cinámico, metil heptenona, metil hexil cetona, metil para cresol, acetato de metilfenilo, salicilato de metilo, Neral, Nerol, 4-tert-pentil-ciclohexanona, para-cresol, acetato de para-cresilo, para-t-butil ciclohexanona, para-toluil aldehído, fenil acetaldehído, acetato de feniletilo, alcohol feniletílico, butirato de feniletilo, formiato de feniletilo, isobutirato de feniletilo, propionato de feniletilo, acetato de fenilpropilo, fenilpropil aldehído, tetrahidro-2,4-dimetil-4-pentil-furano, 4-metil-2-(2-metil-1-propenil)tetrahidropirano, 5-metil-3-heptanona oxima, propionato de estiralilo, estireno, 4-metilfenilacetaldehído, terpineol, terpinoleno, tetrahidro-linalool, tetrahidro-mircenol, trans-2-hexenal, acetato de verdilo y viridina.

En una realización preferente de la presente invención, la fragancia encapsulada comprende, como mínimo, el 70% en peso de componentes de fragancia que tienen un factor de pérdida superior a 10^2 Pa ppm, de la forma más preferente superior a 10^4 Pa ppm. La expresión "Factor de Pérdida" se refiere a un parámetro que está relacionado con las pérdidas de material de fragancia durante el secado y se define como el producto de la presión de vapor del componente puro (Pa) y la solubilidad en agua (ppm) a temperatura ambiente. Las presiones de vapor y los datos de solubilidad en agua para componentes de fragancia disponibles en el mercado son bien conocidas y, de este modo, el Factor de Pérdida para un componente de fragancia dado puede calcularse fácilmente. Como alternativa, mediciones de presión de vapor y solubilidad en agua pueden tomarse fácilmente utilizando técnicas bien conocidas en la técnica. La presión de vapor de componentes de fragancia puede medirse utilizando cualquiera de las técnicas de análisis del espacio de cabeza cuantitativas conocidas, véase por ejemplo Mueller y Lamparsky en el documento *Perfumes: Art, Science and Technology* [Perfumes: Arte, Ciencia y Tecnología], Capítulo 6 "The Measurement of Odors" [La medición de los olores] en las páginas 176 - 179 (Elsevier 1991). La solubilidad en agua de las fragancias puede medirse según técnicas conocidas en la técnica para la medición de materiales moderadamente hidrosolubles. Una técnica preferente implica la formación de una solución saturada de un componente de fragancia en agua. Un tubo con una membrana dializada se coloca en la solución de modo que, después del equilibrado, se forma una solución dializada dentro del tubo. El tubo puede quitarse y la solución acuosa en su interior extraerse con un disolvente orgánico adecuado para eliminar el componente de fragancia. Finalmente, el componente de fragancia extraído puede concentrarse y medirse, por ejemplo utilizando cromatografía de gases. Otros métodos de medición de fragancias se describen en el documento Gyga y otros, *Chimia* 55 (2001) 401-405.

Las fragancias preferentes que tienen un alto factor de pérdida pueden seleccionarse entre 2-metil pirazina, acetaldehído feniletil propil acetal, acetofenona, alcohol C6 (en lo sucesivo la notación Cn comprende todas las sustancias que tienen n átomos de carbono y una función hidroxilo), alcohol C8, aldehído C6 (en lo sucesivo la notación Cn abarca todos los isómeros que tienen n átomos de carbono y una función aldehído), aldehído C7, aldehído C8, aldehído C9, aldehído nonenílico, glicolato de alilamilo, caproato de alilo, butirato de amilo, aldehído anísico, benzaldehído, acetato de bencilo, bencil acetona, alcohol bencílico, butirato de bencilo, formiato de bencilo, iso-valerato de bencilo, éter bencilmetílico, propionato de bencilo, acetato de bergamilo, acetato de butilo, alcanfor, 3-metil-5-propil-2-ciclohexenona, aldehído cinámico, cis-3-hexenol, acetato de cis-3-hexenilo, formiato de cis-3-hexenilo, iso-butilato de cis-3-hexenilo, propionato de cis-3-hexenilo, tiglato de cis-3-hexenilo, citronelal, citronelol, citronelil nitrilo, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, aldehído cumínico, cyclal C, éster (ciclohexiloxi)-2-propenílico del ácido acético, damascenona, alfa-damascona, beta-damascona, malonato de dietilo, dihidrojasmona, dihidrolinalool, dihidromircenol, dihidroterpineol, antranilato de dimetilo, dimetil bencil carbinol, acetato de dimetil bencil carbinilo, dimetil octenona, dimetol, dimircetol, estragol, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, heptoato de etilo, etil linalool, salicilato de etilo, butirato de etil-2-metilo, eucaliptol, eugenol, acetato de fenchilo, alcohol fenchílico, 4-fenil-2,4,6-trimetil 1,3-dioxano, 2-octinoato de metilo, 4-isopropilciclohexanol, 2-sec-butilciclohexanona, acetato de estiralilo, geranil nitrilo, acetato de hexilo, alfa-ionona, acetato de isoamilo, acetato de isobutilo, iso-ciclocitral, dihidroisojasmona, iso-mentona, iso-pentirato, iso-pulegol, cis-jasmona, levo-carvona, fenilacetaldehído glicerilacetal, éter 3-hexenilmetílico del ácido carbónico, 1-metil-ciclohexa-1,3-dieno, linalool, óxido de linalool, 2,6-dimetil-5-heptenal, mentol, mentona, metil acetofenona, metilamil cetona, benzoato de metilo, aldehído alfa-metil cinámico, metil heptenona, metil hexil cetona, metil para-cresol, acetato de metilfenilo, salicilato de metilo, neral, nerol, 4-tert-pentil-ciclohexanona, para-cresol, acetato de para-cresilo, para-t-butil ciclohexanona,

para-tolil aldehído, fenil acetaldehído, acetato de feniletilo, alcohol fenilético, butirato de feniletilo, formiato de feniletilo, iso-butilato de feniletilo, propionato de feniletilo, acetato de fenilpropilo, fenilpropil aldehído, tetrahidro-2,4-dimetil-4-pentil-furano, 4-metil-2-(2-metil-1-propenil)tetrahidropirano, 5-metil-3-heptanona oxima, propionato de estiralilo, estireno, 4-metilfenilacetaldehído, terpineol, terpinoleno, tetrahidrolinalool, tetrahidromircenol, trans-2-hexenal y Viridina.

En una realización específica adicional de la presente invención, los componentes de fragancia pueden tener un valor de olor superior a 10000. El valor de olor se define como la concentración estándar en el espacio de cabeza

HS_i^o de odorante en equilibrio termodinámico con este odorante en estado estándar (278,15 K, 1 atmósfera), expresado en microgramo/1 espacio de cabeza, dividido por el umbral olfativo de este odorante (en microgramos/1 espacio de cabeza) según lo medido mediante olfatometría. La concentración estándar en el espacio de cabeza se relaciona con la presión de vapor del ingrediente puro mediante la ecuación:

$$HS_i^o \equiv \frac{m_i^*}{RT} p_i^o$$

donde m_i^* es la masa molar del odorante, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta dada en grados Kelvin y p_i^o la presión de vapor estándar expresada en atmósferas.

También pueden proporcionarse precursores de componentes de fragancia en los materiales de fragancia en la presente invención. Los precursores son compuestos que, después de la escisión en condiciones de activación tales como luz, enzimas, temperatura elevada o valores de pH ácidos o alcalinos, proporcionan compuestos que tienen características de fragancia.

Además, pueden utilizarse otros materiales organolépticos mezclados con ingredientes de fragancia, por ejemplo, agentes enmascaradores del olor, repelentes de insectos y similares.

La cantidad de fragancia posible de microencapsular es generalmente superior al 85% en peso, e incluso superior al 95% en peso, en base al material seco, con un rendimiento de micro-encapsulación cercano o superior al 80% en peso, incluso para los componentes muy volátiles que tienen un Factor de Pérdida mayor de 10^2 Pa ppm. La expresión "Factor de Pérdida" se refiere a un parámetro que está relacionado con las pérdidas de material de fragancia durante el secado y se define como el producto de la presión de vapor del componente puro (Pa) y la solubilidad en agua (ppm) a temperatura ambiente. Las presiones de vapor y los datos de solubilidad en agua para componentes de fragancia disponibles en el mercado son bien conocidas y, de este modo, el Factor de Pérdida para un componente de fragancia dado puede calcularse fácilmente. Como alternativa, mediciones de presión de vapor y solubilidad en agua pueden tomarse fácilmente utilizando técnicas bien conocidas en la técnica. La presión de vapor de componentes de fragancia puede medirse utilizando cualquiera de las técnicas de análisis del espacio de cabeza cuantitativas conocidas, véase por ejemplo Mueller y Lamparsky en el documento Perfumes: Art, Science and Technology, [Perfumes: Arte, Ciencia y Tecnología] Capítulo 6 "The Measurement of Odors" [La medición de los olores] en las páginas 176 - 179 (Elsevier 1991). La solubilidad en agua de las fragancias puede medirse según técnicas conocidas en la técnica para la medición de materiales moderadamente hidrosolubles. Una técnica preferente implica la formación de una solución saturada de un componente de fragancia en agua. Un tubo con una membrana dializada se coloca en la solución de modo que, después del equilibrado, se forma una solución idealizada dentro del tubo. El tubo puede quitarse y la solución acuosa en su interior extraerse con un disolvente orgánico adecuado para eliminar el componente de fragancia. Finalmente, el componente de fragancia extraído puede concentrarse y medirse, por ejemplo utilizando cromatografía de gases. Otros métodos de medición de fragancias se describe en el documento Gygax et al, Chimia 55 (2001) 401-405.

En una realización específica adicional, los componentes de fragancia pueden tener un valor de ClogP no superior a 4,5, preferentemente entre 2 y 4,5, de la forma más preferente entre 3 y 4,5. ClogP es el logaritmo del coeficiente de distribución de octanol/agua calculado.

La cantidad de la composición de fragancia empleada en productos o artículos perfumados según la presente invención puede variar según la aplicación particular en la que se emplee y según la carga de fragancia en la composición de fragancia. Para aplicaciones de detergente, puede emplearse composición de fragancia en cantidades del 0,01 al 3% en peso de material de fragancia en base al peso total del detergente.

En particular, las microcápsulas, según la presente invención, muestran alta estabilidad y una retención de perfume sin precedentes en productos de consumo que contienen del 10 al 80% en peso de tensioactivos, del 5 al 90% en peso de agua, y del 0 al 30% en peso de excipientes hidrófilos tales como alcoholes de cadena corta, éteres de glicol, y polietilenglicoles de cadena corta.

Una ventaja particular de las microcápsulas de la presente invención es su combinación de dos propiedades muy deseables a nivel comercial, la capacidad de retener perfume durante largos periodos en almacenamiento, incluso a elevadas temperaturas, y elevada frangibilidad, permitiendo una facilidad de liberación del perfume cuando se requiera. En esto, son claramente superiores a las microcápsulas conocidas, en las que la reducción de la presión de rotura de las microcápsulas está acompañada generalmente por un aumento de la fuga de perfume de las microcápsulas.

Las microcápsulas según la presente invención son especialmente útiles en productos de cuidado personal y doméstico, de lavado y de limpieza, tales como jabones, champús, cremas para el cuidado de la piel, detergentes de lavandería, acondicionadores de tejidos, líquidos para lavavajillas, ceras para muebles y similares. La presente invención da a conocer, por lo tanto, un producto para el cuidado personal, un producto doméstico, un producto de lavado o un producto de limpieza, que comprende una composición que comprende microcápsulas tal como se han definido anteriormente en el presente documento.

Los productos que utilizan las microcápsulas pueden formularse de forma convencional, utilizando las técnicas de y toda la gama de materiales auxiliares disponibles de la técnica. Uno de dicho material auxiliar puede ser perfume libre (no encapsulado). Pueden producirse efectos interesantes utilizando un perfume libre que es diferente del perfume encapsulado en calidad y/o potencia.

A continuación se dan una serie de ejemplos que sirven para ilustrar realizaciones de la presente invención. Se entenderá que estos ejemplos son ilustrativos, y no debe considerarse que la presente invención está restringida a estos.

Ej. 1: Ejemplo de procesos:

1.1 Ejemplo comparativo según la técnica anterior

El siguiente ejemplo ilustra la formación de una microcápsula estándar a base de polímero de melamina-formaldehído. Una solución de 40,5 g de Lupasol PA140 (de BASF) y diversas cantidades (véase la Tabla I) de Luracoll SD (pre-condensado de melamina metoxi-metilolada (monómero) de BASF) se añadió a 250 g de agua en un reactor con camisa. La velocidad de agitación se ajustó para conseguir el tamaño de partículas requerido y la mezcla se calentó a 35°C. A continuación se añadieron 200 g de perfume (véase la Tabla II) a la mezcla que se mantuvo en agitación continua para permitir la formación de una emulsión. La polimerización se inició ajustando el valor de pH a 3,5 utilizando una solución de ácido fórmico al 10%. La reacción se mantuvo a 35°C en agitación durante 150 minutos. La temperatura de reacción se elevó a continuación a una segunda temperatura T2 (véase la Tabla I), para conseguir la completa reticulación de la cubierta de la microcápsula (curado). Después de 1 hora, el valor de pH se ajustó a pH 2,5 utilizando una solución al 13% de ácido sulfúrico. La duración total de la etapa de curado era de 75 minutos o 90 minutos (véase la Tabla I). La reacción se enfrió y el valor de pH de la suspensión se ajustó a 9,3.

El contenido sólido de la suspensión se midió de forma gravimétrica con un analizador Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer HB 43 funcionando a una temperatura constante de 160°C.

Tabla I: Variación del procedimiento:

Nº de muestra	Luracoll SD* [g]	Tiempo de curado y temperatura [°C]	Contenido sólido
P1	43,5	150 minutos a 75°C	26
P2	65,6	150 minutos a 75°C	31
P2.1	65,6	150 minutos a 90°C	31
P3	65,63	180 minutos a 90°C	32
* Este número se refiere a la cantidad de una solución monomérica acuosa que contiene el 70% en peso de material activo			

Tabla II: Composición del aceite de perfume de ensayo

Ingrediente de fragancia	Porcentaje en la fórmula
Verdorex	4,86
aldehído anísico	0,73
Benzofenona	1,46
acetato de bencilo	0,59
salicilato de bencilo	2,88
beta-ionona	18,85
beta-pineno	0,45
brasilato de etileno	0,59
salicilato de cis-3-hexenilo	0,45
Coumarina	0,59
cyclal C	2,25
Eugenol	0,59
Galbanona	3,47
Habanolide	0,59
Hedione	0,59
acetato de hexilo	1,73
aldehído hexilcinámico	5,76
Iso E super	11,01
isoraldeína	5,10
Lilial	5,83
Linalol	1,35
acetato de linalilo	1,46
Nectarilo	3,47
Oranger	2,88
beta-decalactona	3,47
alcohol feniletílico	2,32
acetato de fenilo	1,04
Rosacetol	1,15
Rosaphen	0,87
Thibetolide	0,59
acetato de verdilo	11,28
propionato de verdilo	0,87
Vertofix	0,87
Total	100,00

1.2 Ejemplo comparativo con pre-tratamiento de monómero

- 5 El siguiente ejemplo ilustra la formación de una microcápsula de policondensación estándar a base de polímero de melamina-formaldehído. Se pre-trataron 43,5 g de Luracoll SD (de BASF) calentando a 85°C durante 90 minutos. Una solución de 40,5 g de Lupasol PA140 (de BASF) y el Luracoll SD pretratado de BASF se añadió a 250 g de agua en un reactor con camisa 11. La velocidad de agitación se ajustó para conseguir el tamaño de partículas requerido y la mezcla se calentó a 35°C. A continuación se añadieron 200 g de perfume a la mezcla que se mantuvo en agitación continua para permitir la formación de una emulsión. La polimerización se inició ajustando el valor de pH a 3,5 utilizando una solución de ácido fórmico al 10%. La reacción se mantuvo a 35°C en agitación durante 150 minutos. Para reticular la cubierta, la temperatura de reacción se elevó a 75°C. Después de 1 hora, el valor de pH se ajustó a pH 3,5 utilizando un ácido fórmico. Después de 90 minutos, la reacción se enfrió y el valor de pH se ajustó a 9,3 con amoníaco. El pre-tratamiento del monómero se realizó para los procedimientos P4.3 y superiores.

1.3 Ejemplo comparativo con co-monómeros

- 20 El siguiente ejemplo ilustra la formación de una microcápsula de melamina-formaldehído modificada, utilizando un terpolímero que comprende diversos co-monómeros seleccionados entre compuestos amino, polioles alifáticos y polioles aromáticos. Una solución de A g (véase la Tabla III) de Lupasol PA 140 (de BASF), B g (véase la Tabla) y Luracoll SD (de BASF) se añadió a 250 g de agua en un reactor con camisa 11. La velocidad de agitación se ajustó para conseguir el tamaño de partículas requerido y la mezcla se calentó a una primera temperatura (35°C). A continuación se añadieron 200 g de perfume de ensayo (tabla II) a la mezcla que se mantuvo en agitación continua para permitir la formación de una emulsión. La polimerización se inició ajustando el valor de pH a 3,5 utilizando una solución de ácido fórmico al 10%. Se añadieron C g de diversos co-monómeros (véase la Tabla IV). La temperatura de reacción se elevó a continuación a 75°C durante 90 minutos, para conseguir la completa reticulación de la cubierta de la microcápsula (curado). Después de 1 hora de curado el valor de pH se ajustó a pH 3,5 utilizando un ácido fórmico. Después de 90 minutos, la reacción se enfrió y el valor de pH se ajustó a 9,3 utilizando amoníaco. La Tabla III resume variaciones típicas del procedimiento realizadas con resorcinol como co-monómero.

Tabla III: Variaciones del procedimiento

Nº de muestra	A Lupasol Pa140** [g]	B Luracoll SD* [g]	C Resorcinol [g]	Contenido sólido [% en peso]
P4.0	40,5	43,5	3,06	33
P4.01	40,5	43,5	2,30	34
P4.1	40,5	43,5	9,18	29
P4.2	40,5	43,5	4,59	38
P4.3	40,5	43,5	6,12	33
P4.4	40,5	58,33	6,12	34
P5.1	40,5	26,25	3,67	31
P5.2	24,17	26,25	3,67	37

* Este número se refiere a la cantidad de una solución monomérica acuosa que contiene el 70% en peso de material activo.

** Este número se refiere a la cantidad de una solución polimérica estabilizante acuosa que contiene el 20% en peso de material activo.

Tabla IV: Variación de co-monómero

Nº de muestra	Co-monómeros de poliol alifático	Contenido sólido [% en peso]
P4.1	Evernilo	31,6
P4.1	1,4 Ciclohexandimetanol	33,2
P4.1	1,10 decanol	31,2
P4.1	Glicerina	< 34,2, fuga
P4.3	2,2 Dimetil-1,3-propanodiol	< 31,3, fuga
P5.1	2,2 Dimetil-1,3-propanodiol	< 29,2, fuga
P4.3	1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano	29,2
P5.1	1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano	< 28, fuga
	Co-monómero de polioles aromáticos	
P4.1	3,5-dihidroxitolueno	31,50
P4.1	Pirocatecol	37,50
P4.1	Resorcinol	37,50
P4.1	Hidroquinona	33,00

5

1.4 Cationización de las microcápsulas

Las cápsulas producidas mediante este método se cationizaron según el método descrito en el documento FR 2 801 811. Las cápsulas se separaron de la fase acuosa añadiendo una solución al 8% de cloruro sódico y se lavaron dos veces, cada una con 550 g de agua destilada. Después de la filtración por aspiración, la torta del filtro se transfirió a un vaso de precipitados, se suspendió con 500 g de agua destilada y se cationizó con 55,7 g de solución Gafquat HS (de ISP). La mezcla se agitó a 300 rpm durante 30 minutos

10

Ej. 2: Ejemplo relativo a la mecánica de la cápsula

15

La suspensión de microcápsulas suspendidas obtenida como en el ejemplo 1 se diluye con agua desionizada y se aplica a un contenedor de aluminio pulido y lavado con plasma (N_2/O_2). Después de la evaporación del agua, el contenedor que tiene microcápsulas discretas en su superficie se transfiere a un aparato MTS Nanoindenter XP equipado con un cuerpo indentador de punta plana de diamante de 60 micrómetros. Todos los ensayos de compresión se realizan en modo de desplazamiento controlado con una velocidad de desplazamiento de 100 nanómetros/segundo. Las curvas de carga frente a desplazamiento se miden para obtener la carga crítica (F_{crit}) y el desplazamiento crítico (h_{crit}) en la rotura. Los resultados típicos se muestran en la Tabla V.

20

Ej. 3: Ejemplo relativo a la fuga en suavizante de tejidos

25

Muestras de suavizante de tejidos que contenían el 1,0% en peso de microcápsulas que comprenden perfume de ensayo encapsulado y el 0,5% en peso de perfume libre, se sometieron a 2 meses de almacenamiento a una temperatura de 37°C en botellas de vidrio selladas. 1 g de absorbente Isoluble bulk sorbent Type HM-N (de Separtis GmbH, Suiza) se mezcló con 10 ml de n-Pentano y 2 g de base de suavizante de tejidos. La mezcla se agitó durante 30 minutos en un agitador magnético a velocidad máxima. Una vez que la separación de fases estaba completa, la fase orgánica se transfirió a un tubo Eppendorf y se almacenó durante 15 minutos en un congelador (-18°C). El tubo Eppendorf frío se centrifugó a continuación en una centrífuga de Eppendorf a velocidad máxima durante 15 segundos. La fase de pentano transparente se transfirió a un vial de GC y se analizó mediante cromatografía de gases por capilaridad con o sin división de flujo, sin purificación adicional. Los resultados de fuga típicos se muestran en la Tabla V.

30

35

Tabla V: Cargas críticas en la rotura mecánica y pérdida de perfume

Nº de muestra	Nivel de Luracoll SD [g]	Nivel de resorcinol [g]	Carga crítica [mM]	Pérdida total de perfume después del almacenamiento a 37°C/tiempo de almacenamiento
P1	43,5	0	3,9	100% en peso/15 días
P2	65,6	0	9,8	90% en peso/15 días
P3	65,6	0	27	80% en peso/15 días
P4.2	43,5	4,59	10,3	11% en peso/2 meses
P4.1	43,5	9,18	6,7	10% en peso/ 2 meses
P4.3	43,5	6,12	8,8	12% en peso/2 meses
P5.1	26,25	3,67	4,3	20% en peso/ meses

La comparación de la Tabla I, III, V muestra que la adición de co-monómero según la presente invención permite reducir la carga crítica requerida para romper las microcápsulas a valores cercanos a los de la técnica anterior, pero utilizando significativamente menos melamina metilolada que contiene formaldehído, mientras se mantienen buenas propiedades de retención de perfume.

Ej. 4: Determinación de formaldehído

El nivel de formaldehído libre residual en la suspensión de microcápsulas se determina mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) según el método 8315A de la Environmental Protection Agency [Agencia de Protección Medioambiental] (EPA). En este caso, dependiendo de la cantidad esperada de formaldehído libre, se pesan de 100 mg a 1 g de suspensión en un matraz de 10 ml y el volumen se completa con agua. La solución/suspensión se expone durante 10 minutos a un baño ultrasónico. Las microcápsulas se separan de la fase líquida mediante filtración o centrifugado. La derivatización del formaldehído libre se consigue mezclando 3 µl de la fase líquida con 6 µl de una solución de 2,4-dinitro-fenilhidrazina DNPH al 1% en peso en acetonitrilo. El análisis se realiza inyectando esta mezcla en un sistema de HPLC Agilent 1100 equipado con un detector de diodos UV (DAD). Los resultados típicos se resumen en la Tabla VI.

Tabla VI: Impacto del procedimiento de policondensación sobre el formaldehído libre. Véase el ejemplo 1 para detalles

Nº de muestra	Luracoll SD [g]	Lupasol PA140 [g]	Resorcinol [g]	Nivel de HCHO en la suspensión [ppm]
P2	65,6	40,5	0	2256
P1	43,5	40,5	0	660
P4.4	58,33	40,5	6,12	409
P4.01	43,5	40,5	2,30	285
P4.0	43,5	40,5	6,12	118
P4.3	43,5	40,5	6,12	100
P4.1	43,5	40,5	9,18	73
P5.1	26,25	40,5	3,67	35

Ej. 5: Ejemplo relativo a la evaluación olfativa

Se realizaron ensayos de lavandería utilizando microcápsulas de la siguiente manera. Se utilizaron lavadoras europeas de carga frontal MIELE WT 940, que contenían 1 kg de carga que comprendía (cuatro) toallas de algodón Terry (y algunas veces ropa de fibras sintéticas). Se añadieron 110 g de un detergente en polvo sin perfumar. El ciclo de lavandería comprendía (i) un ciclo de lavado a 40°C, utilizando 10-12 litros de agua, (ii) 3 ciclos de aclarado, utilizando de 12 a 15 litros de agua por ciclo. En el último aclarado se añadió un suavizante de tejidos que contenía el 1,5% en peso de microcápsulas (el 0,5% en peso de perfume encapsulado). La carga de tejido se centrifugó a continuación a 800 rpm y se secó al aire libre.

La evaluación olfativa se realizó en suavizante neto, en tejidos húmedos y en tejidos secos después de 1, 5 y 10 días. La evaluación en producto neto se realizó para comprobar las posibles fugas en la base. La evaluación en los tejidos húmedos proporcionó información sobre la posible rotura de las cápsulas durante el ciclo de aclarado. En tejidos secos, las muestras se evaluaron antes y después de frotarlas. La intensidad de la fragancia se valoró utilizando una escala de seis puntos, como se describe a continuación:

Intensidad 0	Sin señal de fragancia u olor perceptible
Intensidad 1	Una señal de fragancia u olor muy débil que apenas es perceptible
Intensidad 2	Una señal de fragancia débil pero que es perceptible
Intensidad 3	La fragancia se percibe fácilmente y es reconocible
Intensidad 4	Fragancia fuerte
Intensidad 5	Fragancia muy fuerte

Tabla VII: Clasificación de evaluación olfativa para muestras de suavizante antes del almacenamiento

Nº de muestra	Neto (frasco)	Húmedo	Seco 1 día* sin fricción	Seco 5 días* ligera fricción	Seco 5 días* fuerte fricción
P1	2,5	3	1,5	1,5	2
P2	1	1,5	0,5	1	1
P3	1	1,5	0,5	0,5	1
P4.3	0	0	0	1	4
P5.2	0	0	0	3,5	5

REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas que comprenden un núcleo de fragancia y una cubierta de polímero aminoplasto, siendo la composición de la cubierta del 75-100% de una resina termoendurecible que comprende el 50-90%, preferentemente del 60-85%, de un terpolímero y del 10-50%, preferentemente del 10-25%, de un estabilizante polimérico; comprendiendo el terpolímero:
 - (a) del 20-60%, preferentemente el 30-50% de fracciones derivadas, como mínimo, de una poliamina,
 - (b) del 3-50%, preferentemente el 5-25% de fracciones derivadas, como mínimo, de un poliol aromático; y
 - (c) del 20-70%, preferentemente el 40-60% de fracciones seleccionadas entre el grupo que comprende fracciones alquileo y alquilenoxi que tienen de 1 a 6 unidades de metileno, preferentemente de 1 a 4 unidades de metileno y de la forma más preferente 1 unidad de metileno;
 comprendiendo adicionalmente las microcápsulas opcionalmente hasta el 25%, preferentemente hasta el 10% de un polímero catiónico.
2. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que las fracciones de poliaminas se derivan, como mínimo, de uno de urea, melamina, 1,5-diamino-2,4,6-triazina 3-sustituida y glicourilo.
3. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que las fracciones de poliol aromático se derivan, como mínimo, de uno de fenol, 3,5-dihidroxitolueno, Bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, xilenol, polihidroxinaftaleno y polifenoles producidos mediante la degradación de celulosa y ácidos húmicos.
4. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que las fracciones de poliaminas y fracciones de alquileo o alquilenoxi se derivan, como mínimo, de una poliamina alquilolada.
5. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que el estabilizante polimérico es un polielectrolito aniónico.
6. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que está presente un polímero catiónico, seleccionado entre el grupo que comprende derivados catiónicos de celulosa, gomas cuaternizadas, polietilenimina, poliácridatos y acrilamidas catiónicas, gelatina e hidrolizados de proteínas cuaternizadas y aminosiliconas cuaternizadas.
7. Producto de cuidado personal, doméstico, de lavado y de limpieza con fragancia, que comprende microcápsulas, según la reivindicación 1.
8. Producto, según la reivindicación 7, seleccionado entre detergentes de lavandería sólidos y líquidos y suavizantes y acondicionadores de tejidos líquidos.
9. Producto, según la reivindicación 8, en el que el producto contiene perfume libre.
10. Producto, según la reivindicación 9, en las que el perfume libre difiere en potencia y/o calidad del perfume encapsulado.
11. Acondicionador de tejidos, según la reivindicación 8, en el que las microcápsulas están presentes en forma aniónica.