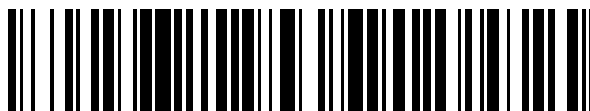


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 731**

51 Int. Cl.:  
**A61K 8/11** (2006.01) **A61L 9/04** (2006.01)  
**A61K 8/37** (2006.01) **A61K 9/16** (2006.01)  
**A61K 8/92** (2006.01) **C11D 3/50** (2006.01)  
**A61Q 13/00** (2006.01) **A61K 8/73** (2006.01)  
**B01J 13/12** (2006.01)  
**C11D 3/22** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**B01J 13/02** (2006.01)  
**A61L 9/01** (2006.01)  
**A61L 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02792962 .9**  
96 Fecha de presentación: **11.12.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1476531**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2004**

54 Título: **Cápsulas polímeras de aroma y su producción.**

30 Prioridad:  
**20.12.2001 DE 10163142**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.06.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**SCHMIEDEL, Peter;  
BECKER, Axel;  
HARDACKER, Ingo y  
FERENCZ, Andreas**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 382 731 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Cápsulas polímeras de aroma y su producción.

- 5 La presente invención se refiere a procedimiento de fabricación cápsulas polímeras cargadas de aroma o fragancia.

Por motivos estéticos, para muchos productos es actualmente atractivo incorporar los ingredientes activos, por ejemplo aromas y/o fragancias o esencias de aromas, de perfumes, de cuidado corporal y aceites de silicona, por separado, en formas delimitadas, p.ej. en forma de cápsulas, bolas, botas o como segunda fase. Aparte de las  
10 ventajas estéticas, estas delimitaciones espaciales conllevan muchas ventajas de estabilidad y de formulación.

- 15 Los ingredientes y/o componentes activos, p.ej. aromas y fragancias o esencias, por ejemplo esencias etéreas y esencias de aromas, perfumes, de cuidado corporal y aceites de silicona, que se emplean para productos cosméticos o para detergentes y productos de limpieza, pierden a menudo su actividad durante el almacenaje o incluso directamente durante su aplicación. Muchas de estas sustancias pueden tener una estabilidad insuficiente para el uso o provocar interacciones molestas con otros ingredientes del producto. Por consiguiente es interesante emplear estas sustancias de modo controlado y con una actividad máxima en el lugar de utilización deseado.

- 20 Por lo demás, por ejemplo en el caso de los productos de limpieza, p.ej. productos de limpieza universales, productos de limpieza para el baño y en especial productos de limpieza para suelos, suele plantearse el problema de que su aroma es muy intenso durante su aplicación o en el tiempo inmediatamente posterior, pero que el aroma apenas es perceptible al cabo de muy poco tiempo. En los materiales textiles aparecen problemas similares después de la colada: el aroma inicialmente intenso disminuye de forma relativamente rápida.

- 25 Por este motivo se añaden a menudo a los productos las sustancias y/o ingredientes activos en una forma protegida y espacialmente delimitada. Con frecuencia se incluyen las sustancias sensibles dentro de cápsulas de distintos tamaños, se adsorben sobre materiales portadores apropiados o se modifican químicamente. La liberación puede activarse mediante un mecanismo apropiado, por ejemplo mecánicamente por cizallamiento o por difusión directa desde el material de la matriz.  
30

A menudo son también deseables los sistemas, que son apropiados como vehículos de encapsulado, de transporte o de administración, que con frecuencia se denominan con términos sinónimos de "sistemas de transporte" (delivery) o "sistemas vehiculares" (carrier).

- 35 Ya existen actualmente numerosos sistemas de transporte comerciales, que se basan en partículas de polímeros porosos o en liposomas (p.ej. las Mikrosponges<sup>®</sup> de la empresa Advanced Polymer Systems o incluso los Nanotopes<sup>®</sup> de la empresa Ciba-Geigy, véase al respecto B. Herzog, K. Sommer, W. Baschong, J. Röding, "Nanotopes<sup>™</sup>: A Surfactant Resistant Carrier System", en SÖFW-Journal, año 124, 10/98, páginas de 614 a 623).

- 40 El inconveniente de estos sistemas de transporte convencionales, ya conocidos por el estado de la técnica, estriba en que tienen un potencial de carga escaso, el tamaño de partículas de las esferas de polímero se sitúa por lo general entre unas micras y algunos centenares de pm y el encapsulado de las sustancias activas normalmente no puede realizarse "in situ". La modificación de las superficies de las cápsulas no es posible o bien es muy costosa. Por otro lado, los liposomas tienen una estabilidad insuficiente para muchas aplicaciones. Otro inconveniente de estos sistemas convencionales estriba en que a menudo no se puede controlar (regular) la liberación de las sustancias activas "in situ" durante una aplicación específica.  
45

Además, durante la fabricación de las cápsulas cargadas con aromas y/o fragancia según el estado de la técnica a menudo se incorporan a la formulación ingredientes molestos o tóxicos, agresivos o de olor desagradable. Con frecuencia se realiza el encapsulado en condiciones agresivas, que inciden negativamente en las sustancias o ingredientes activos encapsulados (temperaturas elevadas, tiempos de reacción largos, aparición de radicales libres, etc.).  
50

- 55 En el documento EP 0 397 245 A2 se describe un procedimiento de fabricación de partículas de perfume, en el que a un material soporte polímero fundido se le añade un perfume y la masa fundida resultante se solidifica por enfriamiento con nitrógeno líquido. A continuación se muele el sólido resultante, hasta que las partículas de perfume alcanzan el tamaño deseado. Un inconveniente de este procedimiento estriba en la limitación a los materiales soporte, que fundan en un intervalo de temperaturas compatible con el perfume. Debido al proceso de fusión realizado durante la fabricación, las partículas de perfume resultantes tienen una densidad elevada, lo cual debido a la matriz compacta del material soporte polímero solamente permite una emisión reducida, no controlable del perfume. Por lo demás, debido a la matriz compacta solo es posible una carga escasa de material de perfume. La modificación del material soporte polímero para influir en la sustantividad de las cápsulas solamente es posible con costes elevados debidos a la modificación del material polímero y al mismo tiempo debidos a la necesidad de que sea fusible a temperaturas relativamente bajas.  
60

65

5 En la patente alemana DE 35 38 429 C2 se describe un procedimiento de fabricación de un polvo de sabor enmascarado y liberación controlada, que se puede utilizar para composiciones farmacéuticas comestibles. Para la fabricación de las cápsulas se disuelve un polímero en un disolvente, se le añade un componente activo y se dispersa. A continuación se elimina de nuevo el disolvente. El polvo fabricado por este procedimiento no es idóneo para el uso en Detergentes y productos de limpieza.

10 Se conoce un procedimiento de fabricación de cápsulas polímeras cargas con medicamentos por el artículo de R. Bodmeier y col., "Spontaneous formation of drug-containing acrylic nanoparticles", J. Microencapsulation, vol. 8, nº 2, páginas de 161 a 170, 1991. Para ello se disuelve el medicamento en un disolvente orgánico miscible en agua, se le añade un polímero acrílico especial con grupos funcionales amonio (Eudragit® RS o RL 100) y se trasvasa a agua. De este modo se logra la dispersión deseada de las cápsulas polímeras en el disolvente orgánico. Con todo, este procedimiento está limitado al uso de polímeros acrílicos especiales, dotados de grupos funcionales amonio, porque solo estos polímeros tienen exactamente el carácter iónico requerido para ser simultáneamente insolubles en agua y evitar que las cápsulas polímeras formen grumos.

15 En la patente US 5,051,305 se describe un procedimiento de encapsulado, en el que interviene un auxiliar coacervante, p.ej. goma arábica o polifosfato sódico, así como un humectante, p.ej. el glutaraldehído.

20 En el documento EP 1 061 124 A1 se describe un procedimiento para reducir la pérdida de aroma de un sustrato empleando una matriz perfumada y un acondicionador textil.

En la patente US 4,209,417 se describe un procedimiento de colada para fabricar partículas de perfume.

25 En la patente US 3,691,090 se describe un procedimiento de fabricación de cápsulas, en el que se trabaja con soluciones acuosas de sales inorgánicas.

En el documento DE 25 23 586 A1 se describe un procedimiento de precipitación para la fabricación de microcápsulas, en el que sin embargo no se emplean tensioactivos.

30 En el documento WO 00/32043 A1 se describe un procedimiento de obtención de bolas polímeras, en el que se emplean polímeros solubles en agua.

35 En la patente US 4,548,764 se describen estructuras huecas, que en su interior contienen partículas polímeras, formadas por un polímero y un líquido funcional, que puede ser una esencia de perfume.

En el documento EP 0 305 139 A1 se describen partículas polímeras que contienen p.ej. esencias de perfume, dichas partículas se fabrican por una polimerización en emulsión.

40 En el documento WO 97/47288 A1 se describen fragancias encapsuladas, basadas en determinados copolímeros de ácido acrílico.

45 Un objeto de la presente invención es, pues, desarrollar un sistema de matriz o de "depot" (liberación retardada) en forma de cápsulas polímeras que tengan propiedades mejores que las descritas en el estado de la técnica, que sea apropiado para el encapsulado de componentes activos aromáticos así como el correspondiente procedimiento de fabricación.

50 Otro objeto de la presente invención consiste en desarrollar un sistema que, en especial para la utilización en detergentes y productos de limpieza, permita generar un aroma persistente, sin que dicho aroma sea intenso hasta lo desagradable inmediatamente después de la aplicación del producto.

55 Otro objeto de la presente invención es el desarrollo de cápsulas aromáticas con efecto de larga duración (= liberación sostenida, "sustained release") para la liberación en especial de sustancias activas aromáticas y/o fragancias. Estas cápsulas de fragancia deberán ser adecuadas en especial para la utilización en detergentes y productos de limpieza.

Es un objeto de la invención un procedimiento de fabricación de sistemas de matriz y/o "depot" cargados con aromas y/o fragancias en forma de cápsulas polímeros provistas por lo menos de un componente aromático, que consta de los siguientes pasos:

60 (a) preparar una solución o dispersión, que contenga por lo menos un polímero insoluble en agua, que en la fase acuosa sea soluble en menos del 10 % y por lo menos un componente activo aromático, elegido entre los aromas y/o fragancias, formulaciones de aromas y/o fragancias y esencias, por ejemplo esencias etéreas, esencias aromáticas, esencias de perfumes, con un disolvente o dispersante orgánico miscible en agua;

65 (b) incorporar la mezcla preparada en (a) al agua o a una solución acuosa, en presencia de un tensioactivo iónico, de manera que se obtengan las cápsulas polímeras cargadas con la fragancia en dispersión acuosa;

(c) eventualmente separar las cápsulas polímeras obtenidas de este modo, con lo cual las cápsulas polímeras resultantes presentan una carga superficial.

El procedimiento permite fabricar cápsulas polímeras en forma de sistemas de matriz y/o "depot" cargados de aroma o de fragancia, que constan por lo menos de un material polímero de soporte o matriz, basado en especial en celulosa y/o en derivados de celulosa insolubles en agua, que tengan pesos moleculares medios superiores a 30.000, con preferencia superiores a 35.000, con preferencia especial superiores a 40.000, dichas cápsulas polímeras contienen además por lo menos un componente activo aromático. Este componente activo aromático puede elegirse en especial entre el grupo de los aromas y/o fragancias, formulaciones de aromas y/o fragancias y esencias, por ejemplo esencias etéreas, esencias aromáticas, esencias de perfumes, esencias de cuidado corporal y aceites de silicona. Estas cápsulas polímeras contienen además por lo menos un tensioactivo. En el caso, en el que se emplee como material polímero un derivado de celulosa, entonces este podrá elegirse por ejemplo entre el grupo de las alquilcelulosas, en especial la etilcelulosa, y los ésteres de celulosa, en especial el acetato de celulosa y el acetobutirato de celulosa.

El procedimiento permite fabricar cápsulas polímeras como sistemas de matriz y/o "depot" cargados con aromas y/o fragancias, que constan por lo menos de un material polímeros de soporte o de matriz basado en especial en polímeros esencialmente insolubles en agua que tienen un peso molecular medio superior a 30.000, en especial superior a 35.000, con preferencia superior a 40.000. Estas cápsulas polímeras contienen por lo menos un componente activo aromático, que puede elegirse con preferencia entre el grupo de los aromas y/o las fragancias, las formulaciones de aromas y/o fragancias y esencias, por ejemplo esencias etéreas, esencias aromáticas, esencias de perfumes, esencias de cuidado corporal y aceites de silicona. Estas cápsulas polímeras contienen además por lo menos un tensioactivo. El polímero puede ser un polímero no iónico o un polímero iónico. El polímero puede abarcar además un comonomero de bloques y/o estadístico. El polímero puede elegirse en especial entre el grupo formado por los polialquilenos, por ejemplo los polibutadienos, poli(butadieno-co-acrilonitrilos), poliisobutenos, poliamidas, poliestirenos, poliisoprenos, policarbonatos, poliésteres, poliacrilatos, poli-metacrilatos, poliuretanos, poli(itaconatos de dimetilo), poli(fumaratos de diamilo), polibencilviniléteres, polivinil-alcoholes, polialilalcoholes, polivinilformales, polivinilbutirales, poli(2-vinil-4,7-dihidro-1,3-dioxepinas), polivinilmetil-cetonas, polimetilisopropilcetonas, poli(pivalatos de vinilo), poli(acetilacetatos de vinilo), poli(p-formilestirenos), poli-(2-vinilpiridinas), polidimetilfulvenos, poli(carbonil-1-furfuriltrimetilenos), politetrahidrofuranos, poliglutarialdehídos, polioxicarboniloxihexametilenos, poli(adipatos de etileno), poli(acetatos de alcohol vinílico), polivinil-butiralacetales, ácidos polilácticos y polioximetilhexadecilsililenos. El polímero puede modificarse iónicamente. Esta modificación iónica se realiza con preferencia con la incorporación de grupos iónicos (p.ej. grupos funcionales amonio o carboxilato), por injerto o por copolimerización en presencia de comonomeros iónicos apropiados.

El procedimiento permite obtener cápsulas polímeras en forma de sistemas de matriz y/o "depot" cargados con aromas o fragancias, que abarcan por lo menos un material polímero de soporte o de matriz, basado en un polímero iónico. En general, los pesos moleculares medios son superiores a 30.000, con preferencia superiores a 35.000, con preferencia especial superiores a 40.000. Las cápsulas polímeras comprenden además por lo menos un componente activo aromático, que puede elegirse entre el grupo de los aromas y/o fragancias, las formulaciones de aromas y/o fragancias y esencias, por ejemplo esencias etéreas, esencias aromáticas, esencias de perfumes, esencias de cuidado corporal y aceites de silicona. Estas cápsulas polímeras pueden contener además por lo menos un tensioactivo. El polímero puede contener un comonomero de bloques o estadístico. Además, el polímero puede ser un polímero iónico o modificado iónicamente. Esta modificación puede realizarse por ejemplo por incorporación de grupos iónicos, en especial grupos funcionales amonio y/o carboxilato, por injerto y/o por copolimerización con comonomeros iónicos idóneos. En una variante preferida, el polímero iónico puede ser un copolímero de (met)acrilato con grupos funcionales amonio, con preferencia un copolímero de poli(etileno-metacrilato de metilo-trimetilamonio-metacrilato de etilo), las proporciones estequiométricas entre las diferentes unidades monoméricas que constituyen el copolímero de poli(etileno-metacrilato de metilo-trimetilamonio-metacrilato de etilo) pueden situarse en 1:2:0,1 ó 1:2:0,2 (p.ej. Eudragit® RS y RL 100).

Los aromas o fragancias y/o las formulaciones de aromas o fragancias que se toman en consideración para cada una de las tres cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención son aromas y/o fragancias naturales o sintéticos o formulaciones. Como aromas o fragancias pueden utilizarse en especial esencias de perfume o mezclas de esencias de perfumes, que se emplean habitualmente en los detergentes y productos de limpieza o en los productos cosméticos. Como esencias de perfume o aromas pueden utilizarse los compuestos de fragancias individuales, p.ej. los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Los compuestos de fragancia de tipo éster son p.ej. el acetato de bencilo, el isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-tert-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estralilo, salicilato de bencilo, salicilato de ciclohexilo, floramato, melusato y jasmacilato. Cabe mencionar aquí también los ésteres de alcoholes aromáticos con ácidos inorgánicos o con ácidos orgánicos, que ya se han publicado en el estado de la técnica. Entre los éteres se cuentan por ejemplo el éter de bencil-etilo y el ambroxano. Entre los aldehídos se cuentan p.ej. los alcanales lineales de 8 a 18 átomos de carbono, el citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal. Entre las cetonas se cuenta p.ej. las yononas,  $\alpha$ -isometilyonona y metilcedrilcetona. Entre los

alcoholes se cuentan el anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol. Pertenecen a los hidrocarburos principalmente los terpenos, como el limoneno y el pineno. Se emplean con preferencia mezclas de diversas fragancias, armonizadas entre sí, de modo que juntas generen una nota olorosa atractiva. Las esencias de perfumes apropiadas contienen también mezclas de fragancias naturales, por ejemplo las accesibles a partir de fuentes vegetales, p.ej. las esencias de pino, de limón, de jazmín, de patchulí, de rosa y de ilang-ilang. Son también apropiadas las esencias de moscatel, de salvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de toronjil (o de melisa), esencia de menta, esencia de hojas de canela, esencia de hojas de tilo, esencia de bayas de enebro, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálbano, esencia de láudano y esencia de azahar; neroliol, esencia de monda de naranja, esencia de sándalo. Cabe mencionar además como componentes aromáticos naturales: los extractos de flores (lirios, espliego o lavanda), de tallos y hojas (geranio, petitgrain), de frutos (anís, cilantro, comino, nuez moscada), cáscaras de frutas (bergamota, limón, naranja), de raíces (nuez moscada, angélica, apio, cardamomo, costus, iris, cálamo, vetiver), maderas (guayac, cedro, rosal), hierbas y céspedes (estragón, limonaria, tomillo), hojas aciculares y ramas (picea (abeto rojo), abeto, pino, pino mugo), resinas y bálsamos (gálbano, elemi, benjuí, mirra, olíbano, opoponax, láudano). Se toman también en consideración las materias primas de origen animal, por ejemplo la albalia y el castoreum). Otros compuestos que pueden utilizarse también como fragancias son: nitrilos, sulfuros, oximas, acetales, cetales, ácidos, bases de Schiff, compuestos nitrogenados heterocíclicos (indol, quinolina), pirazinas, antranilatos, aminas, amidas, compuestos orgánicos halogenados (Roseacetat), compuestos nitrados (Nitromoschus), compuestos heterocíclicos de azufre (tiazoles) y compuestos heterocíclicos de oxígeno (epóxidos). Son ejemplos de esencias de perfume que pueden utilizarse con preferencia especial en detergentes, productos de limpieza y cosméticos los siguientes: esencia de naranja, en especial esencia de naranjas dulces, geraniol, esencia de rosas, lillial, aldehído  $\alpha$ -hexilcinámico, Iso E super, aldehído  $\alpha$ -amilcinámico, propidilo, salicilato de hexilo, Cedramber, acetato de miraldilo, PTBCA 25 cis (ciclohexanol, acetato de 4-(1,1-dimetiletilo)), linalool, tetrahidrolinalool, citronelol, Aldehído C12, Troenano, Floramato, éter de difenilo, Isoraidein 70, salicilato de ciclohexilo, Sandelice, Boisambrene Forte. Para más detalles sobre aromas y fragancias y/o formulaciones se remite a P. Kraft y col., "Allerlei Trends: die neuesten Entwicklungen in der Riechstoffchemie", en Angew. Chem. 112, 3106-3138, 2000, cuyo contenido se incorpora a la presente como referencia.

Las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención contienen además agua. Su tamaño medio de partícula puede variar dentro de amplios márgenes; el tamaño medio de partícula puede situarse en general entre 50 nm y 500  $\mu$ m, en especial entre 100 nm y 250  $\mu$ m, con preferencia entre 200 nm y 100  $\mu$ m. También el contenido del o de los componentes activos aromáticos de las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención puede variar dentro de amplios márgenes; se sitúa en general entre el 1 % en peso y el 60 % en peso, con preferencia entre el 10 % en peso y el 50 % en peso, porcentajes referidos al peso de las cápsulas polímeras. El contenido de tensioactivo en las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención puede variar también dentro de amplios intervalos; se sitúa en general entre el 0,01 % en peso y el 50 % en peso, de todos modos el contenido de tensioactivo se situará con preferencia entre el 0,1 % en peso y el 40 % en peso, porcentajes referidos al peso de las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención.

En esta invención se entiende por cápsulas polímeras en especial las cápsulas "depot" o de matriz en forma de sistemas dispersos ricos en líquidos, formadas por lo menos por un polímero y por lo menos por un componente activo aromático. Con el término "cápsula" no se indica según la invención una estructura de tipo núcleo-cáscara (core-shell), sino una partícula de matriz o de tipo "depot". Las estructuras de matriz y/o de tipo "depot" que pueden fabricarse según la invención no tienen la estructura convencional de núcleo-cáscara, sino que pueden formarse por un sistema de interacciones físicas y/o químicas, por ejemplo la formación de una red. Las cápsulas que pueden fabricarse con arreglo a la invención son en especial partículas de forma estable, fácilmente deformable. En el caso presente, estas cápsulas polímeras pueden constituir estructuras divididas en partículas, en especial de tipo esponja, formadas por el polímero y un componente activo aromático. Dicho componente activo aromático puede estar presente en especial en forma repartida homogéneamente en el polímero. En función de la compatibilidad existente entre el componente aromático por un lado y el polímero por otro lado se forman sistemas de cápsula monofásicos o bifásicos. Si se emplea por ejemplo un componente aromático, que no es compatible con el polímero, entonces cuando se aplican las cápsulas en forma de películas se forma una película turbia, que microscópicamente consta de dos fases. Si por el contrario el componente aromático es compatible o miscible con el polímero, entonces después de la aplicación de las cápsulas en forma de películas se obtiene una película transparente, homogénea, microscópicamente monofásica, es decir, el componente aromático se incorpora al polímero de forma homogénea, como si fuera un plastificante.

Los polímeros y/o componente(s) activo(s) aromático(s) presentes en las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención son esencialmente insolubles en agua o por lo menos difícilmente solubles en la fase acuosa. Los polímeros y/o componentes activos aromáticos son en tal caso con preferencia soluble en la fase acuosa en menos del 10 %, con preferencia en menos del 5 %, en especial en menos del 1 %. Se entiende también por fase acuosa en el sentido de la presente invención aquellos sistemas que pueden contener cantidades considerables de disolventes orgánicos, pero cuyo contenido de agua no es inferior al 50 %.

Las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención contienen tensioactivos (sustancias que actúan en la tensión superficial) iónicos, es decir, catiónicos o aniónicos. Según la utilización deseada de las cápsulas polímeras se emplearán distintos tensioactivos con el fin de regular la sustentividad de las cápsulas resultantes o bien para

adaptarlas "a medida" de la aplicación en cuestión. Se emplean en especial p.ej. tensioactivos catiónicos en las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención, destinadas a suavizantes, porque estas cápsulas provistas de cargas positivas o modificadas catiónicamente se absorben fácilmente en las fibras de las prendas de ropa, que tienen carga negativa, y por ello presentan una buena sustentividad con respecto a estas fibras. Los tensioactivos catiónicos apropiados según la invención pueden elegirse en especial entre el grupo de los compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo el cloruro de dimetildiestearilamonio (CTMA-Cl), bromuro de dodecyltrimetilamonio, bromuro de didodecildimetilamonio, bromuro de tridodecilmetilamonio, bromuro de tetradodecilmamonio, "ésterquats", en especial las sales ésteres de trialcanolamina cuaternarias de ácidos grasos; las sales de aminas primarias de cadena larga de compuestos amonio cuaternario, por ejemplo el cloruro de hexadecyltrimetilamonio, el cloruro de cetrimonio o el cloruro de laurildimetilbencilamonio. En cambio, los tensioactivos aniónicos son indicados con preferencia para el uso en las cápsulas polímeras de la invención destinadas a detergentes y productos de limpieza. Los tensioactivos aniónicos apropiados según la invención pueden elegirse por ejemplo entre el grupo de los jabones, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, olefinasulfonatos, alquiletersulfonatos, etersulfonatos de glicerina,  $\alpha$ -metilestersulfonatos; ácido sulfograsos; alquilsulfatos, por ejemplo el dodecilsulfato sódico (SDS), etersulfatos de alcoholes grasos; etersulfatos de glicerina, etersulfatos de ácidos grasos, hidroxí-éteres mixtos-sulfatos, (eter)sulfatos de monoglicéridos, (eter)sulfatos de amidas de ácidos grasos, mono- y dialquilsulfosuccinatos, mono- y dialquilsulfosuccinamatos, sulfotriglicéridos, jabones de amida, ácidos etercarboxílicos y sus sales; isotionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, tauridas de ácidos grasos, N-acilaminoácidos, por ejemplo los acil-lactilatos, los acil-tartratos, los acilglutamatos y los acilaspartatos; los sulfatos de alquiloligoglucósidos, los condensados de ácidos grasos proteicos, en especial los productos vegetales basados en el trigo, los alquil(eter)fosfatos. En especial en el caso de los polímeros iónicos destinados a las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención, es posible incorporar un tensioactivo no iónico a las cápsulas polímeras. En el caso de utilizar polímeros no iónicos es también posible en principio es posible incorporar tensioactivos no iónicos, en especial además de los tensioactivos iónicos. Los tensioactivos no iónicos pueden elegirse por ejemplo entre el grupo de (i) los tensioactivos no iónicos no polímeros, por ejemplo los alcoholes grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados, los alquifenoles, las aminas grasas y las amidas de ácidos grasos; los triglicéridos alcoxilados, los éteres mixtos y los formales mixtos; los alqu(en)iloligoglucósidos eventualmente oxidados parcialmente, los derivados del ácido glucurónico, las N-alquilglucamidas de ácidos grasos, los hidrolizados de proteínas, en especial los hidrolizados de proteínas modificados con restos alquilo; los compuestos de quitosano de bajo peso molecular; los ésteres de azúcar, los ésteres de sorbitano, los óxidos de amina y (ii) los tensioactivos polímeros no iónicos, por ejemplo los poliglicoléteres de alcoholes grasos, los poliglicoléteres de alquilfenol, los poliglicoléteres de ácidos grasos, los poliglicoléteres de amidas de ácidos grasos, los poliglicoléteres de aminas grasas, los ésteres de ácidos grasos y polioles, los polisorbatos. Gracias a la elección y combinación de polímeros iónicos y no iónicos con tensioactivos cargados, es decir, aniónicos o catiónicos, o no cargados, es decir, no iónicos, se pueden formar cápsulas polímeras "cortadas a medida", que tengan la carga o la sustentividad exacta requerida para la utilización deseada.

Las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención pueden ser portadoras de una carga superficial. Por lo tanto, las cápsulas polímeras pueden tener también un potencial zeta. El potencial zeta es el potencial de las partículas activo hacia fuera, que produce sus fenómenos electrocinéticos y por ello se denomina también potencial electrocinético. El potencial zeta puede determinarse en especial por observación microscópica de la migración electroforética de las partículas suspendidas. En general, el potencial zeta en estado dispersado en medios acuosos es superior a 10 mV, con preferencia superior a 20 mV, con preferencia especial superior a 30 mV. Esta carga superficial puede ser ventajosa para la sustentividad de las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención sobre sustratos, por ejemplo las fibras de las prendas de ropa.

Según la invención se realiza la fabricación de las cápsulas polímeras aromáticas activas por el llamado procedimiento de precipitación. Este procedimiento de fabricación de sistemas de matriz y/o de tipo "depot" cargados con aromas y/o fragancias, en forma de cápsulas polímeras, que contienen por lo menos un componente activo aromático, ya descrito previamente, se caracteriza por los pasos de proceso ya mencionados anteriormente.

La mezcla preparada según el apartado (a), en especial con agitación y/o eventualmente con calentamiento, puede transferirse lentamente al agua o a una solución acuosa. La transferencia de la mezcla preparada en el apartado (a) se realiza con preferencia por goteo. De este modo se consigue que se forme un precipitado finamente dispersado de las cápsulas polímeras de la invención. Si el vertido de la mezcla preparada en el apartado (a) sobre agua o sobre una solución acuosa se realiza con demasiada rapidez, entonces las cápsulas polímeras precipitan en forma de masa plástica aglomerada y grande o bien en forma de partículas o copos de tamaño considerable.

Según una variante especialmente preferida de la invención, el procedimiento de precipitación de la invención puede realizarse del modo siguiente: se disuelve un aroma o fragancia junto con un polímero en un disolvente orgánico miscible en agua, p.ej. alcohol o acetona. El polímero en cuestión no es soluble en agua. Esta solución se vierte sobre una cantidad suficiente de agua, con lo cual precipita el polímero y ocluye (incluye, aprisiona) a la fragancia. La dispersión resultante, eventualmente añadiéndole aditivos o agentes filmógenos, puede convertirse en película o bien puede procesarse de otros modos. El requisito indispensable para este procedimiento es que el polímero precipite de forma finamente dispersada en el momento en el que se añade el agente de precipitación. Esto se consigue solamente en muy pocos polímeros, a saber, en aquellos que llevan una cantidad tal de grupos iónicos que, a pesar de ser insolubles en agua, son capaces de generar la repulsión electrostática de los gérmenes precipitados, de

modo que se forme un precipitado finamente dispersado. Un ejemplo de ello es el Eudragit<sup>®</sup> RS o RL (empresa Röhm) ya mencionado previamente. Sin embargo, la mayoría de polímeros precipitan en agua formando masas plásticas aglomeradas y grandes o en forma de partículas o copos grandes y por ello no pueden utilizarse como tales. Según la invención se añaden tensioactivos iónicos al sistema. Estos sistemas pueden añadirse al baño acuoso de precipitación y/o a la mezcla o dispersión orgánica, en el supuesto de que sean solubles en ella. Los tensioactivos provocan la repulsión electrostática de los gérmenes formados durante la precipitación y por ello generan un precipitado finamente dispersado. Con la adición del o de los tensioactivos aumenta enormemente el número de polímeros apropiados para este procedimiento. En presencia de concentraciones suficientes de tensioactivo iónico puede utilizarse en principio todos los polímeros insolubles en agua, pero solubles en disolventes miscibles en agua. Son apropiados p.ej. los éteres y ésteres de celulosa insolubles en agua, por ejemplo la etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, poli(acetato de vinilo), copolímeros de acetato de vinilo-vinilpirrolidona insolubles en agua así como diversos polímeros de acrilato o metacrilato, p.ej. el Ultrahold<sup>®</sup> 8 (copolímero de acrilato/acrilamida) de la empresa BASF. Pueden utilizarse también sin más los polímeros basados en poliuretanos, en el supuesto de que tengan las características correctas de solubilidad. Otros ejemplos de polímeros apropiados, es decir, aquellos que son insolubles en agua, pero son solubles en un disolvente miscible en agua, se encontrarán en la enumeración siguiente. (A), (E), (T) y (ES) indican los disolventes orgánicos miscibles en agua, en los que son solubles los polímeros: acetona (A), etanol (E), tetrahidrofurano (T) y ácido acético (ES):

- poli-1,3-butadieno (T),
- poli-butadieno-co-acrilonitrilo (A),
- poliisobuteno (T),
- poliacrilatos en general (T), excepto p.ej. el poli(acrilato de 2-hidroxi-etilo) que es soluble en agua,
- muchos polimetacrilatos (T), p.ej. poli(metacrilato de metilo) isotáctico y sindiotáctico (T, A),
- poli(itaconato de dimetilo) (A, T),
- poli(fumarato de diamilo) (T),
- polibencilviniléter (A),
- poli(acetilos de alcohol vinílico) (A),
- polialilalcohol (T),
- polivinilformales (ES),
- polivinilbutiralacetales (E),
- poli(2-vinil-4,7-dihidro-1,3-dioxepinas) (A),
- polivinilmetilcetona (A, ES, T),
- polimetilisopropenilcetona (A),
- poli(pivalato de vinilo) (A),
- poli(acetilacetato de vinilo) (ES, T),
- poliestireno atáctico (T),
- poli(p-formilestireno) (T),
- poli(2-vinil-piridinas) (A),
- polidimetilfulveno (A),
- poli(carbonil-1-furfuriltrimetileno) (A),
- politetrahidrofurano (T),
- poliglutarialdehídos (T),
- poli(oxicarboniloxihexametileno) (A),
- poli(adipatos de etileno) (T),
- ácidos polilácticos (A),
- poli(oximetilhexadecilsilileno) (T).

Son preferidos los polímeros solubles en acetona y en alcoholes, por ejemplo etanol, antes que los polímeros solubles en tetrahidrofurano o ácido acético.

En el procedimiento de la invención, en el paso (a) se puede realizar la preparación de la mezcla añadiendo el polímero y el componente activo aromático al disolvente o agente de dispersión orgánico. Esta adición puede efectuarse con preferencia con agitación y eventualmente con calentamiento, con la condición de que se consiga una mezcla homogénea.

En el procedimiento de la invención puede realizarse la eventualmente separación de las cápsulas polímeras cargadas con aroma por los métodos habituales, que los expertos ya conocen. Estos métodos son en especial el secado por atomización en condiciones suaves, la ultrafiltración, la diálisis o la liofilización. En el caso de partículas de tamaños mayores, la separación podrá efectuarse también por centrifugación.

El tensioactivo (sustancia que actúa sobre la tensión superficial) empleado en el procedimiento de la invención es un tensioactivo iónico. Sin embargo es determinante que las cápsulas polímeras resultantes tengan carga superficial. Esta carga reduce la aglomeración de las cápsulas polímeras entre sí durante el proceso de fabricación de la invención. Esta carga puede lograrse también empleando tensioactivos cargados; como alternativa puede recurrirse también al uso de polímeros cargados. En cualquier caso, cuando se emplean ingredientes provistos de cargas

opuestas, es decir, polímero o tensioactivo, se corre el peligro de que durante el procedimiento de fabricación tenga lugar la formación de complejos de los ingredientes, que se traduce en la formación de partículas de mayor tamaño. Por ello es preferida la utilización de tensioactivos o de polímeros que tengan cargas del mismo signo. Como alternativa puede realizarse también un cambio de carga de los polímeros cargados con los tensioactivos provistos de cargas de signo opuesto; de este modo es posible la formación de cápsulas "cortadas a medida".

Si en el procedimiento de la invención se emplea un tensioactivo aniónico, este podrá elegirse p.ej. entre el grupo formado por los jabones, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, olefinasulfonatos, alquiletersulfonatos, etersulfonatos de glicerina,  $\alpha$ -metilestersulfonatos; ácido sulfograsos; alquilsulfatos, por ejemplo el dodecilsulfato sódico (SDS), etersulfatos de alcoholes grasos; etersulfatos de glicerina, etersulfatos de ácidos grasos, hidroxi-éteres mixtos-sulfatos, (eter)sulfatos de monoglicéridos, (eter)sulfatos de amidas de ácidos grasos, mono- y dialquilsulfosuccinatos, mono- y dialquilsulfosuccinamatos, sulfotriglicéridos, jabones de amida, ácidos etercarboxílicos y sus sales; isotionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, tauridas de ácidos grasos, N-acilaminoácidos, por ejemplo los acil-lactilatos, los acil-tartratos, los acilglutamatos y los acilaspartatos; los sulfatos de alquiloligoglucósidos, los condensados de ácidos grasos proteicos, en especial los productos vegetales basados en el trigo, los alquil(eter)fosfatos. Sin embargo, si se emplea un tensioactivo catiónico, entonces este podrá elegirse p.ej. entre el grupo formado por los compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo el cloruro de dimetildiestearilamonio (CTMA-Cl), bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de didodecildimetilamonio, bromuro de tridodecilmetilamonio, bromuro de tetradodecilamonio, "esterquats", en especial las sales ésteres de trialcanolamina cuaternarias de ácidos grasos; las sales de aminas primarias de cadena larga de compuestos amonio cuaternario, por ejemplo el cloruro de hexadeciltrimetilamonio, el cloruro de cetrimonio o el cloruro de laurildimetilbencilamonio. En especial cuando se emplean polímeros iónicos podrá estar presente un tensioactivo no iónico en las cápsulas polímeras; en este caso, el tensioactivo no iónico podrá elegirse p.ej. entre el grupo formado por (i) los tensioactivos no iónicos no polímeros, por ejemplo los alcoholes grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados, los alquilfenoles, las aminas grasas y las amidas de ácidos grasos; los triglicéridos alcoxilados, los éteres mixtos y los formales mixtos; los alqu(en)iloligoglucósidos eventualmente oxidados parcialmente, los derivados del ácido glucorónico, las N-alquilglucamidas de ácidos grasos, los hidrolizados de proteínas, en especial los hidrolizados de proteínas modificados con restos alquilo; los compuestos de quitosano de bajo peso molecular; los ésteres de azúcar, los ésteres de sorbitano, los óxidos de amina y (ii) los tensioactivos polímeros no iónicos, por ejemplo los poliglicoléteres de alcoholes grasos, los poliglicoléteres de alquilfenol, los poliglicoléteres de ácidos grasos, los poliglicoléteres de amidas de ácidos grasos, los poliglicoléteres de aminas grasas, los ésteres de ácidos grasos y polioles, los polisorbatos.

El polímero empleado en el procedimiento de la invención puede ser un polímero no iónico o un polímero iónico. De igual manera, el polímero podrá contener un comonomero de bloques y/o estadístico. El polímero puede elegirse en especial entre el grupo formado por las celulosas y los derivados de celulosa, por ejemplo la etilcelulosa, el acetato de celulosa y el acetobutirato de celulosa; los polialquilenos, por ejemplo los polibutadienos, poli(butadieno-co-acrilonitrilos), poliisobutenos, poliamidas, poliestirenos, poliisoprenos, policarbonatos, poliésteres, poliácridatos, poli-metacrilatos, poliuretanos, poli(itaconatos de dimetilo), poli(fumaratos de diamilo), polibencilviniléteres, polivinilalcoholes, polialilalcoholes, polivinilformales, polivinilbutirales, poli(2-vinil-4,7-dihidro-1,3-dioxepinas), polivinilmetil-cetonas, polimetilisopropilcetonas, poli(pivalatos de vinilo), poli(acetilacetatos de vinilo), poli(p-formilestirenos), poli(2-vinilpiridinas), polidimetilfulvenos, poli(carbonil-1-furfuriltrimetilenos), politetrahidrofuranos, poliglutarialdehídos, polioxicarbonilohexametilenos, poli(adipatos de etileno), poli(acetatos de alcohol vinílico), polivinil-butiralacetales, ácidos polilácticos y polioximetilhexadecilsililenos.

Los polímeros y/o los componentes activos aromáticos empleados en el procedimiento de la invención deberían ser con preferencia esencialmente insolubles en agua o por lo menos difícilmente solubles en la fase acuosa. En tal caso, los polímeros y/o el o los componentes activos aromáticos deberían ser solubles en la fase acuosa con preferencia en menos del 10 %, con preferencia en menos del 5 %, en especial en menos del 1 %.

El tamaño medio de partícula de las cápsulas polímeras que pueden obtenerse por el procedimiento de la invención puede oscilar dentro de amplios intervalos: se sitúa en general entre 50 nm y 500  $\mu$ m, en especial entre 100 nm y 250  $\mu$ m, con preferencia entre 200 nm y 100  $\mu$ m. Variando los parámetros del proceso es posible regular el tamaño de partícula (p.ej. variando el contenido de tensioactivo, la concentración total de la solución o de la dispersión, el tipo y la concentración del polímero, el tipo y la concentración del componente aromático, etc.). El tamaño de partícula puede controlarse además en especial por el tamaño de las gotas y por la velocidad de goteo aplicada en el paso (b) del proceso.

En el procedimiento de la invención, el disolvente o agente de dispersión puede ser el tensioactivo o contener el tensioactivo. Tal es el caso por ejemplo cuando se emplea ácido oleico como disolvente o agente de dispersión y al mismo tiempo como tensioactivo.

La invención permite obtener dispersiones, con preferencia dispersiones acuosas, que contienen las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención. El contenido de cápsulas polímeras en estas dispersiones de la invención puede variar dentro de amplios márgenes: se sitúa en general en un valor inferior al 20 %, en especial inferior al 15 %, con preferencia inferior al 10 %. Los porcentajes se refieren al peso de la dispersión. Las dispersiones que pueden fabricarse según la invención pueden emplearse p.ej. en forma de detergentes y productos de



limpieza, productos cosméticos o productos de aseo corporal. En el caso de las dispersiones acuosas, estas pueden contener cantidades variables de disolventes o agentes de dispersión orgánicos (en especial los del proceso de fabricación), pero no debería superarse una cantidad de agua del 50 %, porcentaje referido a la fase líquida.

5 Las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención y las dispersiones que pueden prepararse según la invención pueden emplearse en la industria de los detergentes y productos de limpieza y también en la industria cosmética y de productos de aseo personal. La utilización puede realizarse por ejemplo en forma de sistema de entrega, en el que el o los componentes activos aromáticos tienen en especial un efecto de liberación prolongada o retardada (también llamado “sustained-release”).

10 Las cápsulas polímeras y las dispersiones que pueden fabricarse según la invención pueden emplearse también para la liberación controlada o retardada de los componentes activos aromáticos.

15 Otra utilización o aplicación de las cápsulas polímeras y de las dispersiones que pueden fabricarse según la invención es su aplicación en forma de recubrimiento, película o revestimiento. El control de la liberación del componente activo aromático puede realizarse mediante la elección del tipo de composición de las cápsulas polímeras, en especial con la elección del tipo de polímero y del o de los componentes aromáticos. La aplicación puede emplearse por ejemplo para fabricar superficies de soportes con comportamiento “depot” de los componentes aromáticos y sirve de este modo para proteger y/o para dar un comportamiento “depot” a los aromas y/o fragancias, formulaciones de aromas y/o fragancias y esencias, por ejemplo esencias etéreas, esencias aromáticas, esencias de perfumes, esencias de cuidado corporal y aceites de silicona sobre las superficies de los sustratos. Estas cápsulas y sistemas de dispersión, que pueden fabricarse según la invención pueden aplicarse en forma de películas no solo sobre superficies duras, en las que se incluyen otros agentes filmógenos, sino también, eventualmente con la adición de otros auxiliares, aplicarse sobre materiales textiles de modo que generen una impresión de olor de duración más prolongada. Según la invención se entiende por el término “película” no necesariamente una capa cerrada y cohesionada, sino una distribución de las cápsulas polímeras que pueden fabricarse según la invención sobre la superficie, dicha distribución puede interrumpirse. Por lo tanto es posible obtener también películas, revestimientos, capas y/o recubrimientos partiendo de las cápsulas polímeras o de las dispersiones de la invención.

20 Son también posibles las superficies, en especial las superficies de materiales inertes de sustrato, sobre las cuales se aplican las películas, los revestimientos, las capas, los recubrimientos o similares del tipo mencionado previamente. Tal como se ha descrito antes, estas son superficie con función “depot” para los componentes activos aromáticos o con una función de liberación controlada y/o retardada de los componentes activos aromáticos, por ejemplo los aromas y/o las fragancias, las formulaciones de aromas y/o de fragancias y las esencias, por ejemplo las esencias etéreas, las esencias de aromas, las esencias de perfumes, las esencias de cuidado corporal y los aceites de silicona.

25 La presente invención conlleva muchas ventajas. Para nombrar solo unas pocas cabe mencionar a título ilustrativo las siguientes: la invención proporciona un procedimiento que puede llevarse a la práctica con pocos costes técnicos para la fabricación de cápsulas polímeras activas aromáticas y recubrimientos, proporciona además las dispersiones de la invención en una forma lista para el uso. Aparte de las cápsulas polímeras propiamente dichas, el procedimiento de la invención aporta además dispersiones acuosas, que pueden emplearse inmediatamente. La utilización de estas cápsulas polímeras en detergentes, productos de limpieza y productos de tratamiento final y en productos cosméticos permite generar una impresión aromática prolongada, si se compara con la dosificación de la esencia de perfume pura. La utilización en productos de limpieza, en especial productos de limpieza de suelos (pavimentos), conduce a formación de una película activa aromática sobre los sustratos y por tanto a una impresión aromática prolongada en los recintos que se hayan limpiado. En cambio, la impresión de buen olor inmediatamente después de la aplicación no es tan acusada. Por lo tanto disminuye el riesgo de que el usuario la perciba inicialmente como demasiado intensa y, por consiguiente, desagradable. Las dispersiones de la invención permiten además en especial realizar una dosificación más suave de los compuestos activos aromáticos, en especial para formular detergentes y productos de limpieza o bien productos de la industria cosmética o de aseo personal. Por lo tanto, estas dispersiones tienen que prepararse sin dispersar posteriormente las cápsulas polímeras en agua o en soluciones acuosas.

30 Cuando lean la descripción, los expertos podrán advertir fácilmente que son posibles otras formas de ejecución, variantes y modificaciones y ventajas de la presente invención, que se pueden llevar a la práctica sin apartarse del contexto de la presente invención. La presente invención se ilustra con los siguientes ejemplos de ejecución, pero la invención no se limita en modo alguno a ellos.

## 60 Ejemplos de ejecución

Ejemplo 1: procedimiento de fabricación de micropartículas que contienen fragancia

65 Se prepara una fase orgánica de acetato de etilo con 0,1 % en peso n-decano, en ella se disuelve un 5 % en peso del polímero de acetobutirato de celulosa insoluble en agua y un 1 % en peso de esencia de perfume. A la fase

orgánica depositada previamente se incorpora por dispersión tratándola en el Ultraturrax® una cantidad triple de una solución acuosa de emulsionante que contiene un 0,5 % en peso del bromuro de dodeciltrimetilamonio. Se forma una emulsión finamente dispersada, en la que la fase acuosa es la fase coherente, externa. De esta emulsión se elimina lentamente con vacío el disolvente más volátil. Queda una dispersión fina, de color blanco lechoso, cuyas partículas tienen un tamaño inferior a 1 µm. Las partículas contienen, pues, un 16,6 % de esencia de perfume; el contenido total de perfume dentro de la dispersión se sitúa en el 0,33 %.

Ejemplo 2: partículas de poliacrilato precipitadas (no acordes con la invención)

10 Se mezclan 9,25 g de una solución etanólica al 10 % (p/p) de Eudragit RS® (empresa Röhm) y 0,75 g de esencia de perfume. Se vierte la solución con agitación sobre 90 g de agua. De este modo precipitan partículas polímeras finamente dispersadas (< 1 µm) que tienen un contenido (calculado) de perfume en torno al 45 % de las partículas o al 0,75 % de la dispersión total.

15 Debido a la carga catiónica de las partículas, estas cápsulas polímeras son apropiadas en especial para las formulaciones de suavizantes.

Ejemplo 3: partículas de etilcelulosa precipitadas, estabilizadas aniónicamente

20 Se prepara una solución de acetona al 1 % (p/p) de etilcelulosa (tipo EC N7, empresa Hercules), en la que se disuelve un 0,3 % de esencia de perfume. Se vierte esta solución con agitación sobre un baño acuoso de precipitación, diez veces mayor, que contiene un tensioactivo (un 0,02 % de dodecilsulfato sódico (SDS) en agua (p/p)). De este modo precipita la etilcelulosa en forma de sólido finamente dispersado, que contiene fragancia (tamaño de partícula < 1 µm).

25 Las partículas resultantes, estabilizadas con aniones, son indicadas en especial para formular productos de limpieza de base aniónica, por ejemplo el descrito en el ejemplo 12. Pueden aislarse por centrifugación o por filtración o bien pueden procesarse directamente p.ej. para formar una película.

30 La dispersión de etilcelulosa (EC) resultante, de partículas finas, se aplica con rasqueta sobre un sustrato de vidrio. Una vez secado el disolvente se forma una película coherente, que incluso pasados algunos días sigue conservando su aroma. Pero para la práctica es más relevante el procesado descrito en el ejemplo 12, en el que se incorpora a una formulación de producto de limpieza para superficies duras.

35 Ejemplo 4: partículas de etilcelulosa precipitadas, estabilizadas con cationes

Se prepara una solución de acetona al 1 % (p/p) de etilcelulosa (tipo EC N7, empresa Hercules), en la que se disuelve un 0,6 % de esencia de perfume. Se vierte esta solución con agitación sobre la misma cantidad de una solución acuosa al 0,05% de Dehyquat® A (empresa Cognis). También en este caso se obtiene un precipitado finamente dispersado.

40 Las partículas resultantes, estabilizadas catiónicamente, son apropiadas en especial para formular productos de acabado textil basados en cationes, p.ej. suavizantes, que se describen en los ejemplos de 8 a 10. Pueden separarse por centrifugación o por filtración, pueden concentrarse o bien pueden procesarse directamente.

45 Ejemplo 5: partículas de acrilato que contienen fragancias, precipitadas, estabilizadas catiónicamente

Se prepara una solución etanólica del 1 % del polímero acrilato Ultrahold® 2 (empresa BASF), un 1 % del bromuro de didodecildimetilamonio (DDMABr) y un 0,4 % de esencia de perfume. Se vierte una parte de esta solución con agitación sobre 9 partes de agua. Se forma un precipitado finamente dispersado de partículas polímeras, que contienen un 16,6 % de esencia de perfume. Al igual que en los ejemplos anteriores, las micropartículas que contienen perfume pueden separarse por centrifugación o por filtración o bien pueden utilizarse directamente para el proceso posterior. Debido a la estabilización catiónica, esta dispersión es idónea en especial para el procesado posterior en suavizantes.

55 Ejemplo 6: partículas precipitadas de poli(acetato de vinilo) que contienen fragancias

Se prepara una solución etanólica, que contiene un 1 % poli(acetato de vinilo) (empresa Aldrich), un 1 % de bromuro de didodecildimetilamonio (DDMABr) y un 0,5 % de esencia de perfume. Se vierte una parte de esta solución con agitación sobre 9 partes de agua, de este modo precipita un sólido de partículas finas, que contienen un 20 % de esencia de perfume. Al igual que en los ejemplos anteriores, las micropartículas que contienen perfume pueden separarse por centrifugación o por filtración o bien emplearse directamente en el paso siguiente. Gracias a la estabilización catiónica, esta dispersión es apropiada en especial para el procesado posterior en suavizantes.

65 Ejemplo 7: evaluación olfativa

Para la evaluación olfativa de superficies duras, recintos o materiales textiles, mencionada en los ejemplos siguientes se realiza en cada caso un ensayo a ciegas, en el que intervienen diez personas. Cada uno de los participantes evalúa la intensidad de aroma de las formulaciones de la invención, cotejándola con la del ejemplo comparativo. Los resultados indicados en los ejemplos son en cada caso la opinión de la mayoría de los participantes. En la mayor parte de los ensayos, el resultado fue muy claro.

Ejemplo 8: utilización de las partículas del ejemplo 1 en una formulación de suavizante

10 A una dispersión de 100 ml del ejemplo 2 (equivalente a 0,33 g de esencia de perfume) se incorporan 5,4 g de un “esterquat” (Stepantex® VL 90) para ello se calienta la dispersión a 40°C y se le agrega con agitación el “esterquat” calentado previamente a una temperatura constante de 40°C.

Cotejo:

15 Se dispersan 5,4 g del “esterquat” del modo antes descrito en 100 ml de agua. A continuación se añaden a esta dispersión 0,33 g de esencia de perfume.

20 Estas formulaciones de suavizante se prueban seguidamente en una máquina lavadora: se vierten 100 ml de la formulación correspondiente en la cubeta del suavizante, de modo que se dosifique en el último ciclo de enjuague. El tambor se llena con 3,5 kg de toallas de rizo.

25 Una vez retirada la colada de la máquina, los participantes en la evaluación clasifican en primer lugar los textiles enjuagados con el suavizante del ejemplo comparativo como de olor más intenso. Sin embargo, después de un día y de un segundo día, el aroma de la ropa que se ha lavado con el suavizante de la formulación de la invención desprende un aroma claramente más intenso que la que se ha lavado con el suavizante del ejemplo comparativo.

Ejemplo 9: utilización de las partículas del ejemplo 2 en una formulación de suavizante

30 A 100 ml de la dispersión del ejemplo 2 (equivalente a 0,75 % de esencia de perfume) se incorporan 5,4 g de un “esterquat” (Stepantex® VL 90), para ello se calienta la dispersión a 40°C y se le añade con agitación el “esterquat” mantenido a una temperatura constante de 40°C.

Cotejo:

35 Se dispersan 5,4 g del “esterquat” del modo antes descrito en 100 ml de agua. A continuación se añaden a esta dispersión 0,75 g de esencia de perfume.

40 Estas formulaciones de suavizante se prueban seguidamente en una máquina lavadora del modo descrito en el ejemplo 8: se vierten 100 ml de la formulación correspondiente en la cubeta del suavizante, de modo que se dosifique en el último ciclo de enjuague. El tambor se llena con 3,5 kg de toallas de rizo.

45 Una vez retirada la colada de la máquina, los participantes en la evaluación clasifican en primer lugar los textiles enjuagados con el suavizante del ejemplo comparativo como de olor más intenso. Sin embargo, después de un día y de un segundo día, el aroma de la ropa que se ha lavado con el suavizante de la formulación de la invención desprende un aroma claramente más intenso que la que se ha lavado con el suavizante del ejemplo comparativo.

Ejemplo 10: utilización de las partículas del ejemplo 4 en una formulación de suavizante

50 La dispersión de EC que contiene fragancia del ejemplo 4 se concentra en primer lugar en un factor 2 mediante un filtro de membrana que tiene un diámetro de poro de 250 nm. De este modo se calcula una concentración de esencia de perfume del 0,6 %. No hay que descartar pequeñas pérdidas por la filtración. A esta dispersión de 100 ml (equivalentes a 0,6 g de esencia de perfume) se incorporan 5,4 g de “esterquat” (Stepantex® VL 90), para ello se calienta la dispersión a 40°C y se le añade con agitación el “esterquat” mantenido a una temperatura constante de 40°C.

Cotejo:

60 Se dispersan 5,4 g del “esterquat” del modo antes descrito en 100 ml de agua. A continuación se añaden a esta dispersión 0,6 g de esencia de perfume.

65 El ensayo se realiza del modo descrito en los ejemplos 8 y 9. Una vez más, después de retirar la colada de la máquina, los participantes en la evaluación clasifican en primer lugar los textiles enjuagados con el suavizante del ejemplo comparativo como de olor más intenso, incluso desagradable. Sin embargo, después de un día y de un segundo día, el aroma de la ropa que se ha lavado con el suavizante de la formulación de la invención desprende un

aroma claramente más intenso que la que se ha lavado con el suavizante del ejemplo comparativo.

Ejemplo 11: utilización de las partículas del ejemplo 5 y 6 para una formulación de suavizante

- 5 Los ensayos se lleva a cabo de modo similar al ejemplo 10, se concentra la dispersión en un filtro de membrana de tal modo que (calculada sin considerar las eventuales pérdidas) contenga un 0,6 % de esencia de perfume. La realización del ensayo y el resultado son equivalentes a los ejemplos de 8 a 10.

- 10 Ejemplo 12: utilización de partículas del ejemplo 3 para una formulación modelo de un producto de limpieza para superficies duras

En este ejemplo se describe la utilización de la dispersión estabilizada aniómicamente del ejemplo 3 para una formulación modelo de producto de limpieza. Esta formulación puede tomarse como modelo para productos de limpieza de baño, cocina, pavimento o incluso universales.

- 15 Para ello se concentra la dispersión del ejemplo 3 en primer lugar con un filtro de membrana (diámetro de poros: 220 nm), de modo que la dispersión resultante tenga un contenido de esencia de perfume del 0,5 %. Para la fabricación de la formulación modelo de producto de limpieza se añaden a 92 g de esta dispersión 5 g de un alquilbencenosulfonato lineal (Maranii<sup>®</sup>, empresa Cognis) y 3 g del Dehydol<sup>®</sup> LT7 (empresa Cognis). Como ejemplo comparativo se añaden 0,46 g de esencia de perfume a una solución de tensioactivo de la misma concentración. La formulación comparativa tiene un aroma más intenso que la formulación de la invención, solapándose todavía con el aroma de la formulación de la invención una ligera nota de acetona.
- 20

- 25 Para la evaluación olfativa, se añade agua del grifo estas formulaciones de productos de limpieza (de la invención y del ejemplo comparativo) hasta formar una dilución por 10. Con esta dilución se friegan con un trapo los pavimentos de PVC de dos recintos con poca renovación de aire. En el recinto, en el que se aplica la formulación del ejemplo comparativo, el buen olor desaparece al poco tiempo, pero con seguridad después de una aireación. En el recinto, que se ha fregado con la composición de la invención, el buen olor inmediatamente después de fregar es menos intenso, pero después continúa siendo perceptible durante varios días, recuperándose de nuevo lentamente incluso después de las aireaciones.
- 30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de fabricación de sistemas de matriz y/o "depot" (retardados), cargados de aromas y/o fragancias, en forma de cápsulas polímeras que contienen por lo menos un componente activo aromático, caracterizado por los pasos siguientes:
- 10 (a) preparar una solución o dispersión, que contenga por lo menos un polímero insoluble en agua, que en la fase acuosa sea soluble en menos del 10 % y por lo menos un componente activo aromático, elegido entre los aromas y/o fragancias, formulaciones de aromas y/o fragancias y esencias, por ejemplo esencias etéreas, esencias aromáticas, esencias de perfumes, con un disolvente o dispersante orgánico miscible en agua;
- 15 (b) incorporar la mezcla preparada en (a) al agua o a una solución acuosa, en presencia de un tensioactivo iónico, de manera que se obtengan las cápsulas polímeras cargadas con la fragancia en dispersión acuosa;
- (c) eventualmente separar las cápsulas polímeras obtenidas de este modo, con lo cual las cápsulas polímeras resultantes presentan una carga superficial.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (a) se realiza la preparación de la mezcla añadiendo con agitación el polímero y el componente activo aromático al disolvente o agente de dispersión orgánico, eventualmente con calentamiento.
- 20 3. Procedimiento una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el disolvente y agente de dispersión es y/o contiene un tensioactivo, dicho disolvente o agente de dispersión que es al mismo tiempo tensioactivo es el ácido oleico.