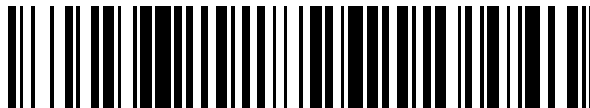


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 166**

51 Int. Cl.:

B01J 13/02 (2006.01)

B01J 13/20 (2006.01)

B01J 13/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006 E 06256326 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 1797947**

54 Título: **Material activo encapsulado con potencial de formaldehído reducido**

30 Prioridad:

15.12.2005 US 304089

17.10.2006 US 550002

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

25.06.2013

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES,
INC. (100.0%)
521 WEST 57TH STREET
NEW YORK NEW YORK 10019, US**

72 Inventor/es:

**LEE, KAIPING;
POPPLEWELL, LEWIS M.;
ANASTASIOU, THEODORE J. y
LEI, YABIN**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 409 166 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

Material activo encapsulado con potencial de formaldehído reducido

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a materiales activos que están encapsulados con un material polimérico que presentan niveles de formaldehído reducidos. Los materiales de fragancia encapsulados son muy adecuados para aplicaciones de enjuagado asociadas con productos de limpieza y para el cuidado personal.

Antecedentes de la invención

10 Se usan compuestos químicos de fragancia en numerosos productos para potenciar el disfrute de un producto por el consumidor. Se añaden compuestos químicos de fragancia a productos de consumo tales como detergentes para el lavado de ropa, suavizantes de materiales textiles, jabones, detergentes, productos para el cuidado personal, tales como champús, geles de baño, desodorantes y similares, así como otros numerosos productos.

15 Con el fin de potenciar la eficacia de los materiales de fragancia para el usuario, se han empleado diversas tecnologías para potenciar el suministro de los materiales de fragancia en el momento deseado. Una tecnología ampliamente usada es la encapsulación del material de fragancia en un recubrimiento protector. Frecuentemente, el recubrimiento protector es un material polimérico. El material polimérico se usa para proteger el material de fragancia de la evaporación, reacción, oxidación o disipación de otra manera antes de su uso. Se da a conocer una breve visión general de los materiales de fragancia encapsulados poliméricos en las siguientes patentes estadounidenses: la patente estadounidense n.º 4.081.384 da a conocer un suavizante o núcleo antiestático recubierto por un policondensado adecuado para su uso en un acondicionador de materiales textiles; la patente estadounidense n.º 5.112.688 da a conocer materiales de fragancia seleccionados que tienen la volatilidad apropiada como para recubrirse mediante coacervación con micropartículas en una pared que puede activarse para su uso en el acondicionamiento de materiales textiles; la patente estadounidense n.º 5.145.842 da a conocer un núcleo sólido de un alcohol graso, éster u otro sólido más una fragancia recubierto por una corteza de aminoplástico; y la patente estadounidense n.º 6.248.703 da a conocer diversos agentes incluyendo fragancia en una corteza de aminoplástico que se incluye en un jabón en barra extruido.

20

25

30 Las suspensiones de microcápsulas de fragancia consisten en un núcleo de fragancia rodeado por una pared polimérica reticulada, dispersado en un medio acuoso. La pared está constituida a menudo por homopolímeros o copolímeros naturales o derivados de manera sintética que contienen grupos funcionales amida, amina, carboxilo, hidroxilo, tiol y mercaptano. Estos polímeros se reticulan con agentes de reticulación de tipo aminoplástico. Estos agentes de reticulación se basan en químicas de tipo melamina-formaldehído, urea-formaldehído, glicourilo-formaldehído, benzoguanamina-formaldehído, etilenurea-formaldehído, dihidroxi-etilenurea-formaldehído e hidroxil(alcoxi)alquilenurea. Un subproducto de la reacción de reticulación es formaldehído, que permanece disuelto en el medio de suspensión (agua). La suspensión se usa "tal como está" sin ningún intento de purificarla. Por tanto, el formaldehído producido en la reacción contribuye al nivel de formaldehído de la suspensión. Además, se usa formaldehído en el proceso de fabricación de los agentes de reticulación que tampoco se someten normalmente a ninguna purificación. Por tanto, este nivel también contribuye a los niveles finales de la suspensión.

35

40 El formaldehído es un gas incoloro que se disuelve fácilmente en agua. Las disoluciones acuosas de formaldehído tienen olores fuertes, desagradables. El formaldehído se considera un contaminante industrial y se ha mostrado que es carcinogénico basándose en pruebas de laboratorio. Es también un sensibilizador e irritante cutáneo. A menudo es necesario reducir los niveles de formaldehído en las suspensiones de microcápsulas de fragancia para lograr beneficios de fabricación y uso final.

45 Hay varios enfoques que pueden reducir los niveles de formaldehído libre en microcápsulas de fragancia. El primer enfoque es eliminar el formaldehído libre existente de la suspensión. Esto puede realizarse de varios modos. Un modo es secar por pulverización las cápsulas de modo que se evapore el formaldehído. Esto daría como resultado un producto seco en lugar de una suspensión, lo que puede ser o no deseable, dependiendo de la aplicación. El formaldehído libre también puede separarse rociando con vapor o un gas inerte. Un modo final es oxidar o derivatizar (eliminar) el formaldehído libre, haciéndolo inactivo. A esto le puede seguir la eliminación del derivado mediante evaporación o adsorción.

50 Todos estos métodos abordan los niveles de formaldehído existente pero son ineficaces en la reducción de los niveles futuros de formaldehído que pueden aumentar tras el envejecimiento. Se ha observado que, tras reposar, los niveles de formaldehído libre pueden aumentar gradualmente, debido presumiblemente a curado residual o hidrólisis de grupos funcionales que tiene lugar. Este fenómeno se observa lo más fácilmente en formulaciones de productos, es decir, tras haberse añadido la suspensión de cápsulas a una formulación de producto final. Por tanto, es deseable tener un sistema en el sitio que también reduzca o elimine este formaldehído libre "futuro". Esto puede lograrse mediante eliminación.

55

Añadiendo niveles en exceso de un eliminador a la suspensión, puede reducirse el formaldehído libre existente y también puede reducirse el formaldehído libre que se genera posteriormente también. Los eliminadores se unen al

5 formaldehído libre dando como resultado un complejo benigno. Los eliminadores que se han notificado para el fin de microencapsulación incluyen cloruro de amonio, hidróxido de amonio y urea. Los eliminadores a base de amoniaco pueden conferir un olor a amoniaco no deseado a las suspensiones. Los eliminadores a base de urea son ineficaces, requiriendo la adición de un gran exceso molar para lograr una eliminación eficaz. Además, la reacción de eliminación se produce sólo a determinadas temperaturas y pH. Si estas condiciones no pueden cumplirse en las condiciones de almacenamiento del producto o la suspensión, entonces los eliminadores son ineficaces. En otras condiciones, las reacciones de eliminación son reversibles, dando como resultado la generación de formaldehído adicional. Además, no se eliminan trazas de formaldehído libre generado a lo largo del tiempo a partir de agentes de reticulación sin reaccionar en la suspensión en envejecimiento, porque las condiciones de eliminación ya no son favorables.

10 Además, los reductores de formaldehído conocidos en la técnica, aunque funcionan reduciendo los niveles de formaldehído, no son tan eficaces cuando se añaden a bases de producto de pH alto o bajo. Los aductos de eliminador-formaldehído que se forman son inestables en condiciones de pH bajo en productos tales como acondicionadores de enjuagado y antitranspirantes en "roll-on". Como tal, está liberándose formaldehído debido a la hidrólisis de estos aductos a lo largo del tiempo.

15 El documento WO03/035245 da a conocer un procedimiento para la preparación de microcápsulas que consisten esencialmente en un material de pared y un material de núcleo condensando un precondensado de melamina-formaldehído y/o metil éteres del mismo en una dispersión acuosa de un material de núcleo insoluble en agua y en presencia de un copolímero de ácido acrílico/acrilamida a pH ácido y a una temperatura en el intervalo de desde 20°C hasta 100°C, y endureciendo después de eso el precondensado de melamina-formaldehído para formar las paredes de las microcápsulas a una temperatura elevada, en el que el material de núcleo se dispersa en la disolución de precondensado/copolímero sin condensación parcial inicial del precondensado y el copolímero y en el que el punto hidrófobo del precondensado y/o sus ésteres metílicos es inferior a 90°C, así como microcápsulas, papel y material de registro sensible a la presión que comprenden tales microcápsulas.

20 Por tanto, hay una necesidad en la técnica de proporcionar un reductor de formaldehído cuyos aductos o productos formados sean estables a la hidrólisis a pH alto o bajo de manera que las concentraciones de formaldehído libre permanezcan bajas en el producto de consumo final durante la vida útil de almacenamiento.

Hasta la fecha, la técnica anterior no ha dado a conocer un reductor de formaldehído libre cuyo aducto o producto de reacción sea estable a la hidrólisis en el producto de consumo final.

30 **Sumario de la invención**

La invención proporciona un procedimiento para preparar un producto en microcápsulas con niveles reducidos de formaldehído según la reivindicación 1.

En otra realización de la invención, el eliminador puede proporcionarse o bien antes, o bien durante o bien después del curado.

35 En otra realización, puede seleccionarse una combinación de eliminadores para minimizar los niveles de formaldehído mientras que se mantienen las prestaciones de las cápsulas.

En otra realización, los eliminadores de formaldehído pueden inmovilizarse sobre soportes sólidos insolubles.

Aún en otra realización, pueden usarse eliminadores poliméricos que contienen restos de eliminación para reducir los niveles de formaldehído.

40 Aún en otra realización de la invención, el eliminador de formaldehído puede usarse con microcápsulas que se curan a temperaturas mayores de 90°C.

En otra realización de la invención, el producto en microcápsulas preparado según la presente invención puede añadirse a un producto de consumo.

45 En una realización adicional de la presente invención, el eliminador de formaldehído puede proporcionarse directamente a un producto de consumo que contiene las microcápsulas que comprenden formaldehído.

Aún en otra realización adicional de la invención, los niveles de formaldehído se reducen hasta niveles inferiores a aproximadamente 1000 ppm, más preferiblemente inferiores a aproximadamente 500 ppm, incluso más preferiblemente inferiores a aproximadamente 250 ppm y lo más preferiblemente inferiores a aproximadamente 100 ppm y menores tal como inferiores a aproximadamente 10 ppm.

50 **Descripción detallada de la invención**

Se dan a conocer varios conjuntos de agentes de eliminación de formaldehído en el presente documento, reaccionando cada uno con el formaldehído mediante un mecanismo diferente. Se entiende mediante esta invención que los agentes de eliminación de formaldehído incluyen eliminadores y reductores de formaldehído y estos

términos pueden usarse de manera intercambiable.

Según una realización, el eliminador de formaldehído puede usarse desde cantidades traza eficaces hasta 100 veces la cantidad estequiométrica. La cantidad estequiométrica es la cantidad de eliminador requerida para teóricamente unirse a o hacer reaccionar todo el formaldehído añadido en forma de agente de reticulación de aminoplástico (formaldehído libre y unido). Esta cantidad de eliminador puede añadirse o bien a la suspensión o bien después de eso a la formulación de producto final. Por ejemplo, puede añadirse una suspensión sin eliminador a la formulación, seguido por una determinada cantidad de eliminador.

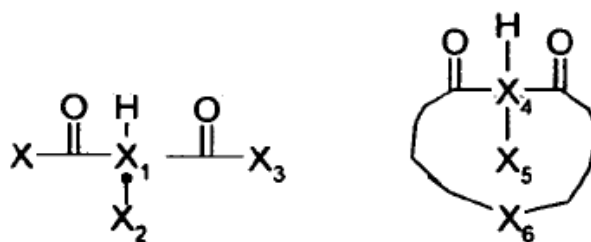
La cantidad particular de agente de reticulación a base de formaldehído que se usa para crear la suspensión de cápsulas contiene un porcentaje de formaldehído libre y formaldehído unido. Los moles combinados totales de formaldehído libre y unido determinarán la cantidad de moles de eliminador que es necesaria para reaccionar con todo el formaldehído. Para llevar esta reacción hasta su finalización, se tendrá que añadir aproximadamente un exceso molar de 10x de eliminador, preferiblemente de manera aproximada un exceso molar de 5x de eliminador. Por moles en el presente documento quiere decirse moles de grupos de eliminación. De modo que si la molécula de eliminador es multifuncional (es decir, polimérica), es necesario añadir menos moles de esta molécula. Esto es el nivel máximo de eliminador necesario basándose en la cantidad de agente de reticulación usada.

El nivel mínimo de eliminador requerido es la cantidad que elimina sólo el formaldehído libre en la suspensión. Este nivel se determina analíticamente. La cantidad mínima de moles de eliminador requerida es igual a los moles de formaldehído medido (1:1). El motivo para la determinación de este nivel mínimo es porque el procedimiento puede afectar al nivel de formaldehído libre en la suspensión final. De nuevo, si la molécula de eliminador es multifuncional (es decir, polimérica), es necesario añadir menos moles de esta molécula.

En una realización adicional, los eliminadores de formaldehído dados a conocer a lo largo de toda la memoria descriptiva pueden añadirse directamente a un producto de consumo. El eliminador adicional puede añadirse de desde aproximadamente 0,01 veces hasta aproximadamente 100 veces la cantidad molar de todo el formaldehído en el producto de consumo de. El eliminador adicional mantiene niveles reducidos de formaldehído que se genera posteriormente durante el almacenamiento reaccionando con el eliminador, especialmente en productos de consumo con un pH inferior a 3 tal como suavizante de materiales textiles.

En el caso de eliminadores multifuncionales tales como polímeros de eliminación y soportes sólidos, los moles de eliminador en las especificaciones anteriores se determinan mediante el número de moles de grupos de eliminación añadidos mediante el polímero o el soporte sólido.

Según la presente invención, compuestos de β -dicarbonilo son eliminadores de formaldehído eficaces. Los compuestos de β -dicarbonilo de la presente invención tienen un hidrógeno ácido que da lugar a un átomo nucleófilo que puede reaccionar con formaldehído. Los compuestos de β -dicarbonilo contemplados por la presente invención se representan mediante las siguientes estructuras:



Estructura 1a

Estructura 1b

en las que X, X₃ y X₆ pueden seleccionarse del grupo que consiste en H;

(1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o un resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos, seguido por un grupo polar o 1-3 halógenos. Los grupos X, X₃ y X₆ pueden unirse químicamente para formar estructuras cíclicas o heterocíclicas;

(2) un halógeno por sí solo;

(3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o un resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otro hidrocarburo poliaromático; y

(4) un grupo polar por sí solo.

El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br y I.

El grupo polar descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de O, OH, COOH, carbonilo, amida, amina, tiol, grupo propoxilo o etoxilo con nitrógeno cuaternario, o combinaciones de los mismos; y

en las que X_1 y X_4 es o bien C, o bien N, o bien S o bien P; y

en las que X_2 y X_5 pueden seleccionarse del grupo que consiste en H;

5 (1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos, seguido por un grupo polar o de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 halógenos;

(2) un halógeno por sí solo;

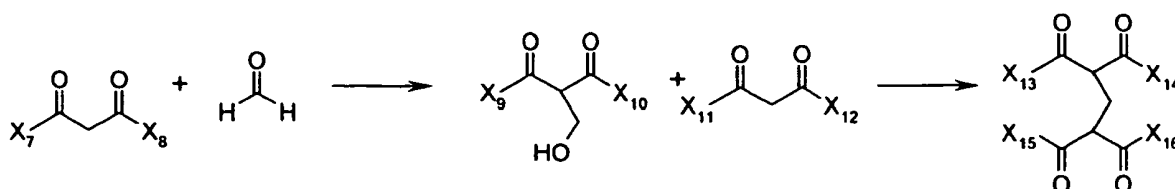
10 (3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o un resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otro hidrocarburo poliaromático; y

(4) un grupo polar por sí solo.

El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br y I.

El grupo polar descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de O, OH, COOH, carbonilo, amida, amina, tiol, grupo propoxilo o etoxilo con nitrógeno cuaternario y combinaciones de los mismos.

15 Los eliminadores de β -dicarbonilo reaccionan con el formaldehído mediante el siguiente esquema de reacción:



X_{7-16} pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en H;

20 (1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno y otros hidrocarburos poliaromáticos, seguido por un grupo polar y de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 halógenos;

(2) un halógeno por sí solo;

(3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o un resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otro hidrocarburo poliaromático; y

(4) un grupo polar por sí solo.

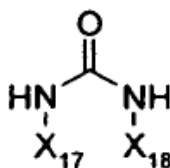
25 El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br y I.

El grupo polar descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de O, OH, COOH, carbonilo, amida, amina, tiol, grupo propoxilo o etoxilo con nitrógeno cuaternario y combinaciones de los mismos.

30 Inicialmente, un equivalente de eliminador reacciona con un equivalente de formaldehído dando como resultado un compuesto de metilol. Otro equivalente de eliminador reacciona con el carbono del metilol formando el aducto disustituido, estable.

35 Los compuestos de β -dicarbonilo preferidos son acetoacetamida (BKB (Eastman)), acetoacetato de etilo (EAA (Eastman)), N,N-dimetilenacetamida (DMAA (Eastman)), acetoacetona, 1,3-acetonadicarboxilato de dimetilo, ácido 1,3-acetonadicarboxílico, ácido malónico, resorcinol, 1,3-ciclohexadiona, ácido barbitúrico, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona (dimedona), 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrum), ácido salicílico, acetoacetato de metilo (MAA (Eastman)), acetoacetato de etil-2-metilo, 3-metil-acetoacetona, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, ácido 1,3-dimetilbarbitúrico, resorcinol, floroglucinol, orcinol, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 3,5-dihidroxibenzoico, malonamida y eliminador de β -dicarbonilo enumerado en los documentos U.S. 5.194.674 y 5.446.195 así como en Tomasino *et al*, Textile Chemist and Colorist, vol. 16, n.º 12 (1984).

40 Pueden usarse también eliminadores de mono o diamida como reductores de formaldehído eficaces. Los eliminadores de diamida se representan mediante la siguiente estructura:



Estructura 2

en la que X_{17} y X_{18} pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en H;

5 (1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos, seguido por un grupo polar o 1-3 halógenos;

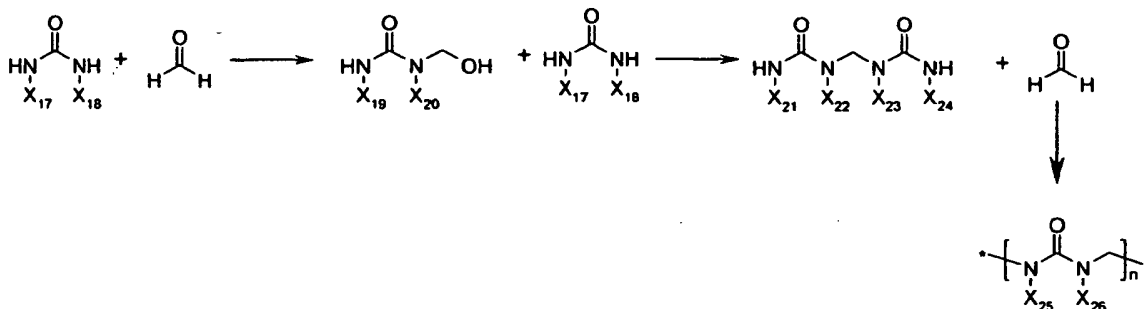
(2) un halógeno por sí solo;

(3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo C1-22 (cíclico, ramificado o de cadena lineal) o un resto aromático (fenilo, fenileno, naftaleno u otro hidrocarburo poliaromático); y

(4) un grupo polar por sí solo.

10 El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br y I.

Según la presente invención, los eliminadores de diamida reaccionan con el formaldehído a través del nitrógeno y forman los siguientes aductos tal como se representa en el esquema de reacción a continuación:



en el que X_{17-26} pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en H;

15 (1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos, seguido por un grupo polar o 1-3 halógenos;

(2) un halógeno por sí solo;

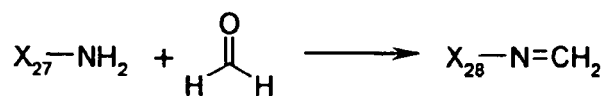
(3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos; y

20 (4) un grupo polar.

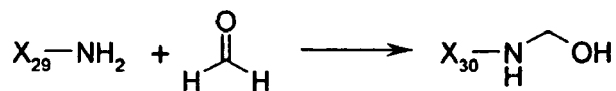
El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br y I.

25 El mecanismo inicial es similar a los compuestos de β -dicarbonilo descritos anteriormente. Dependiendo de la funcionalidad de la urea, se forma un aducto o bien disustituido o bien polimérico. Ejemplos de los eliminadores de mono y diamida eficaces preferidos son urea, etilenurea, propilenurea, ϵ -caprolactama, glicourilo, hidantoína, 2-oxazolidinona, 2-pirrolidinona, uracilo, ácido barbitúrico, timina, ácido úrico, alantoína, poliamidas, 4,5-dihidroxietilenurea, monometilol-4-hidroxi-4-metoxi-5,5-dimetil-propilurea, nailon, 2-hidroxietilenurea (SR-511; SR-512 (Sartomer)), 2-hidroxietilurea (Hydrovance (National Starch)), L-citrulina, biotina, N-metilurea, N-etilurea, N-butilurea, N-fenilurea, 4,5-dimetoxietilenurea y succinimida.

30 Otra clase de compuestos que son eliminadores de formaldehído eficaces son aminas que forman iminas mediante reacción con formaldehído tal como se representa mediante los siguientes esquemas de reacción:



y



y en los que X_{27-30} pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en H;

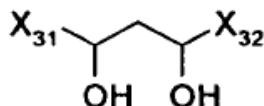
- 5 (1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otro hidrocarburo poliaromático seguido por un grupo polar o de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 halógenos;
- (2) un halógeno por sí solo;
- 10 (3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o un resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno y otro hidrocarburo poliaromático; y
- (4) un grupo polar por sí solo.

El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br y I.

Dependiendo de la amina, pueden obtenerse productos similares pero diferentes.

- 15 Las aminas preferidas contempladas por esta invención incluyen, pero no se limitan a, poli(vinil amina) (Lupamin (BASF)), arginina, lisina, asparaginas, prolina, triptófano, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP); proteínas tales como caseína, gelatina, colágeno, proteína de suero lácteo, proteína de soja y albúmina; melamina, benzoguanamina, ácido 4-aminobenzoico (PABA), ácido 3-aminobenzoico, ácido 2-aminobenzoico (ácido antranílico), 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol, creatina, ácido 4-aminosalicílico, ácido 5-aminosalicílico, antranilato de metilo, metoxilamina HCl, antranilamida, 4-aminobenzamida, p-toluidina, p-anisidina, ácido sulfanílico, sulfanilamida, 4-aminobenzoato de metilo, 4-aminobenzoato de etilo (benzocaína), 4-aminobenzoato de beta-dietilaminoetilo (procaína), 4-aminobenzamida, ácido 3,5-diaminobenzoico y 2,4-diaminofenol. También se contemplan por la
- 20 presente invención otras aminas tal como se da a conocer en la solicitud de patentes estadounidense en tramitación junto con la presente número 11/123.898 y el documento U.S. 6.261.483, y las mencionadas en Tomasino *et al*, Textile Chemist and Colorist, vol. 16, n.º 12 (1984). Hidrazinas tales como 2,4-dinitrofenilhidrazina también pueden reaccionar con formaldehído mediante el primer método para dar hidrazonas. La reacción es dependiente del pH y reversible. Otras aminas preferidas pueden seleccionarse de una lista no limitativa de 1,2-fenilendiamina, 1,3-fenilendiamina y 1,4-fenilendiamina. Además, también pueden usarse aminas aromáticas, triaminas y poliamina aromática. Los ejemplos de estas aminas pueden incluir, pero sin limitarse a, anilina, hexametildiamina, bis-hexametiltriamina, trietilaminotriamina, poli(óxido de propileno)triamina y
- 30 poli(propilenglicol)diaminas.

Otra clase de reductores de formaldehído proporcionados por la presente invención son compuestos que forman acetal tales como los representados por la siguiente estructura:



Estructura 3

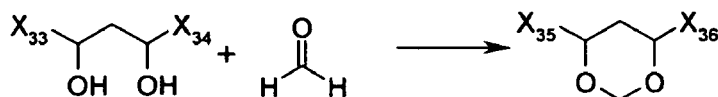
- 35 en la que X_{31} y X_{32} pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en H;
- (1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos, seguido por un grupo polar o 1-3 halógenos;
- (2) un halógeno por sí solo;
- 40 (3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos; y

(4) un grupo polar por sí solo.

El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br o I.

5 Los compuestos que forman acetal preferidos incluyen, pero no se limitan a, dietilenglicol, sacáridos tales como D-sorbitol y sacarosa, taninos/ácido tánico y polisacáridos tales como almidones, goma guar, goma xantana, pectina, celulosa modificada químicamente, quitosano, ácido ascórbico, dextrosa y mezclas de los mismos. También son adecuados los alcoholes alifáticos enumerados en Tomasino *et al*, Textile Chemist and Colorist, vol. 16, n.º 12 (1984). Además, pueden seleccionarse polímeros con grupos funcionales alcohol tales como poli(alcohol vinílico).

El complejo que forma acetal reacciona con el formaldehído según el siguiente esquema de reacción general:



10 en el que X₃₃₋₃₆ pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en H;

(1) un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno u otros hidrocarburos poliaromáticos, seguido por un grupo polar o 1-3 halógenos;

(2) un halógeno por sí solo;

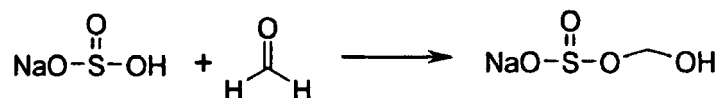
15 (3) un grupo polar seguido por H o un hidrocarburo cíclico, ramificado o de cadena lineal C1-22 o un resto aromático seleccionado de fenilo, fenileno, naftaleno y otro hidrocarburo poliaromático; y

(4) un grupo polar por sí solo.

El halógeno descrito en las opciones anteriores puede seleccionarse de F, Cl, Br y I.

Similar a las aminas descritas anteriormente, la reacción es dependiente del pH y reversible.

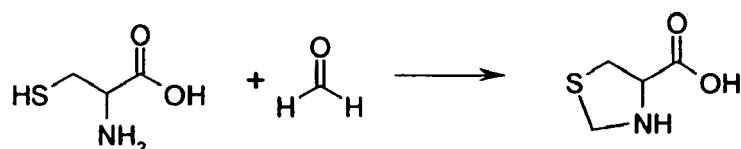
20 Compuestos que contienen azufre también pueden reaccionar con y eliminar formaldehído. Hay dos modos de reacción. La primera reacción es con un bisulfito:



En este caso el formaldehído reacciona con el oxígeno unido a azufre formando un compuesto de adición estable. Compuestos que contienen azufre preferidos son, pero no se limitan a, 1,3,5-triazin-2,4,6-tritriol (TAICROS TMT; TMT 15 (DeGussa)) y glutatión.

25 El otro modo de reacción es similar al mecanismo de acetal anterior, tomando los grupos azufre el lugar de los oxígenos.

Un caso único es con el aminoácido cisteína que tiene grupos nitrógeno y azufre vecinos y se ilustra en el siguiente esquema de reacción:



30 La cisteína forma un complejo estable con el formaldehído. También pueden participar en esta reacción proteínas que contienen cisteína.

Eliminadores inmovilizados sobre soportes sólidos

35 Según una realización de la invención, pueden unirse restos de eliminadores a la superficie de soportes sólidos. Los soportes sólidos se definen como sustancias que son insolubles en la suspensión de cápsulas, conteniendo la base de producto la suspensión de cápsulas y la base de producto en uso. Los eliminadores en soportes sólidos pueden añadirse a la suspensión de cápsulas o un producto comercial que contiene cápsulas para reducir los niveles de formaldehído. El formaldehído se une permanentemente al soporte sólido y da como resultado un aducto que es

inerte y benigno.

Soportes sólidos adecuados pueden ser de naturaleza polimérica o inorgánica. Ejemplos de soportes poliméricos son poliolefinas tales como polietileno, poliestireno, poli(acetato de vinilo), polisacáridos tales como dextrano, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliacrilatos y poliureas. Los polímeros pueden ser de cadena lineal, ramificados o reticulados. Las superficies de los soportes pueden tratarse además para permitir la unión de los restos de eliminadores. Un ejemplo de tal tratamiento es la oxidación mediante plasma.

Ejemplos de soportes inorgánicos son arcillas, alúmina, sílice, zeolita y dióxido de titanio. Los soportes pueden oscilar en tamaño desde dimensión submicrométrica hasta milimétrica. Restos de eliminadores unidos que son eficaces son aminas aromáticas, tiol, tiourea, urea y beta-dicarbonilos. Los eliminadores pueden existir unidos directamente al soporte o unidos a una molécula de ligador que entonces se une directamente al soporte. Un ejemplo comercial de una resina funcional de tiol es Amberlite/Duolite GT-73 (Rohm & Haas). Ejemplos comerciales de resinas funcionales de tiourea son Lewatit MonoPlus TP-214 (Lanxess) y Ionac SR-3 (Lanxess). Se venden resinas funcionales de beta-dicarbonilo, amina aromática y tiol por Sigma-Aldrich.

Eliminadores poliméricos

En otra realización de la invención, pueden añadirse eliminadores poliméricos a la suspensión de cápsulas o la base de producto para eliminar el formaldehído. Los eliminadores poliméricos se definen como especies macromoleculares que contienen restos de eliminación. Adicionalmente, los eliminadores poliméricos son solubles en la suspensión de cápsulas, conteniendo la base de producto la suspensión de cápsulas y la base de producto en uso. Pueden unirse restos de eliminadores a las estructuras principales poliméricas como o bien grupos de extremo o bien grupos colgantes. Alternativamente, la estructura principal de polímero puede contener restos de eliminación. La ventaja de un eliminador polimérico es que el eliminador y el aducto de eliminador-formaldehído son macromoleculares y por tanto normalmente más inertes y benignos.

Estructuras principales de polímero adecuadas que pueden modificarse con grupos de extremo de eliminación se basan en químicas de vinilo, acrílica, olefina, sacárido, óxido de alquileno, amina, urea, uretano, carbonato, éster y amida/péptido. Los pesos moleculares de los polímeros pueden oscilar en tamaño entre 100 y 10.000.000 de Daltons (más preferiblemente entre 500 y 1.000.000 de Daltons). Los polímeros pueden tener una estructura de cadena lineal, ramificada, reticulada y en red. Los restos de eliminación pueden unirse a o bien todos o bien algunos de los extremos de la cadena. Los restos de eliminadores de grupos de extremo que son eficaces pueden seleccionarse de, pero sin limitarse a, amidas, ureas, tioles, sulfitos, aminas aromáticas y beta-dicarbonilos. Ejemplos de eliminadores poliméricos de grupos de extremo son poli(1,4-butanodiol)-bis-(4-aminobenzoato) y diacetoacetato de poli(etilenglicol). Los restos de eliminación pueden estar presentes en el polímero de desde el 0,1 hasta el 100 por ciento en peso.

Hay dos tipos de grupos colgantes de eliminación. Un tipo es en el que el grupo colgante existente tiene capacidad de eliminación inherente. Esto sería cuando el grupo colgante se termina con un resto N, O o S. Estructuras principales de polímero adecuadas son las basadas en vinilamina, alcohol vinílico, vinilmercaptano y alilamina. Otros restos de eliminadores colgantes que son eficaces son, pero no se limitan a, aminas aromáticas, ureas, tioles y beta-dicarbonilos. Los pesos moleculares de los polímeros pueden oscilar en tamaño entre 100 y 10.000.000 de Daltons y más preferiblemente entre 500 y 1.000.000 de Daltons. Los polímeros pueden tener una estructura de cadena lineal, ramificada o reticulada o en red. Ejemplos de eliminadores poliméricos colgantes son poli(vinilamina) (Lupamin (BASF)) y poli(alcohol vinílico).

Otro tipo de grupo de eliminador colgante es en el que el grupo funcional colgante existente se funcionaliza adicionalmente mediante reacción para producir grupos colgantes con capacidad de eliminación. De este modo, un polímero con grupos colgantes carentes de actividad de eliminación puede convertirse en un eliminador eficaz. Estructuras principales de polímero adecuadas son las basadas en ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, acrilamida, vinilamina, alcohol vinílico, vinilmercaptano, sacáridos, péptidos y alilamina. Los pesos moleculares de los polímeros pueden oscilar en tamaño entre 100 y 10.000.00 de Daltons (más preferiblemente entre 500 y 1.000.000 de Daltons). Los polímeros pueden tener una estructura de cadena lineal, ramificada o reticulada o en red.

Los restos de eliminación pueden unirse a todos o algunos de los grupos colgantes. Los eliminadores pueden existir unidos directamente al grupo colgante o unidos a una molécula de ligador que entonces está unida directamente al grupo colgante. Se seleccionan restos de eliminadores adecuados de, pero sin limitarse a, aminas, amidas/ureas, tioles y beta-dicarbonilos. Los expertos en la técnica pueden determinar la ruta de reacción específica para unir estos restos de eliminación a los grupos colgantes.

Además de los reductores de formaldehído mencionados anteriormente, también puede eliminarse el formaldehído (es decir, eliminación o absorción) para lograr una eliminación del formaldehído parcial o completa. Tal como se estableció anteriormente, el eliminador de formaldehído puede usarse desde cantidades traza hasta 100 veces la cantidad estequiométrica. La cantidad estequiométrica es la cantidad de eliminador requerida para teóricamente unirse a o hacer reaccionar todo el formaldehído añadido en forma de agente de reticulación de aminoplástico

(formaldehído libre y unido). El material puede añadirse o bien durante el procedimiento de fabricación de las cápsulas, o bien después de que se formen las cápsulas o bien ambos. Las condiciones del procedimiento afectan a la eficacia de la reacción de eliminación. Este pH debe seleccionarse desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 9, más preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 8, lo más preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 6.

Las condiciones óptimas, tales como pH y temperatura, son altamente dependientes de la química de eliminación. No obstante, a menudo condiciones de pH más adecuadas son por encima y por debajo de 7. Además, a menudo pueden ser favorables condiciones de temperatura superior.

La estabilidad de las cápsulas puede verse afectada cuando se usan eliminadores. Un modo de minimizar este efecto es utilizar una combinación de eliminadores tal como, pero sin limitarse a, la combinación de urea y etilenurea para mantener niveles de formaldehído inferiores y la estabilidad. Para tales combinaciones de eliminadores, que pueden ser 2 o más, cada uno de los eliminadores individuales puede estar presente al 0,1-99,9% de la cantidad total de eliminador añadida (la combinación en su totalidad). Por ejemplo, una combinación adecuada sería urea y etilenurea en la razón de 1:3 a 3:1. Tales combinaciones incluyen la opción tener un eliminador o combinación de eliminadores usados en la suspensión de cápsulas así como un eliminador o combinación de eliminadores diferentes añadidos al producto de consumo final.

Otra realización de esta invención es eliminar el formaldehído o aductos de formaldehído-eliminador de la suspensión de cápsulas usando un soporte sólido tal como carbono activo disponible comercialmente. Esto es sorprendente ya que el formaldehído es muy soluble en agua. El carbono activo puede lavarse y volverse a usar. El carbono activo puede seleccionarse de cualquier fuente comercial preparada a partir de una amplia gama de procedimientos usando carbón, madera y coco. Se prefiere carbono activado granular con respecto a muestras de polvo por su fácil manipulación. Algunos ejemplos no limitativos son TIGG 5D 1240, TIGG 5DR 0840, TIGG 5D 2050, TIGG 5WCS-G y TIGG 5DAW 1240 de TIGG Corporation (Bridgeville, PA); GC 8X30, GC 8X30AW, GC 8X30S, GC 12X40SAW de General Carbon Corp., (Paterson, NJ 07501); y CAL® 12X40, FILTRASORB® 100&200, y FILTERSOB 300&400® de Calgon Carbon (Pittsburg, PA). Puede encontrarse una lista más extensa en los folletos técnicos publicados por los fabricantes. El carbono activado puede añadirse a la disolución de formaldehído al mismo tiempo que se forma el aducto de formaldehído. También puede añadirse en una fase posterior.

En una variante de la realización anterior, el formaldehído puede eliminarse mediante amonización y los aductos formados pueden adsorberse posteriormente con carbono activado. Según esta realización, el formaldehído reacciona con amonio en medio alcalino formando hemetilenteramina que puede adsorberse entonces mediante carbono activado.

Otra realización de la invención es eliminar el formaldehído de la suspensión de cápsulas mediante oxidación directa:

(1) para producir ácido fórmico. Se elimina el formaldehído tras oxidarse para dar ácido fórmico con peróxido de hidrógeno en una base alcalina formando complejo de ácido fórmico/sal.

(2) para dar dióxido de carbono. En este caso, se oxida el formaldehído para dar dióxido de carbono mediante oxidación química exhaustiva y por tanto se elimina de la suspensión de cápsulas. Esto puede lograrse mediante la oxidación del formaldehído mediante H₂O₂ en medio ácido. Opcionalmente, pueden usarse activadores del blanqueo y/o catalizadores del blanqueo (incluyendo enzimas oxidantes) para acelerar la oxidación. Se enumeran a continuación opciones detalladas para esto.

La reacción de oxidación del formaldehído puede facilitarse usando un ión de metal de transición tal como hierro (II) o hierro (III) como catalizador. También pueden usarse iones de metales de transición con actividad redox tales como Cu (I) y Mn (II). También pueden utilizarse enzimas tales como peroxidasa.

También es posible eliminar el formaldehído mediante oxidación química usando óxido de manganeso (MnO₂). El formaldehído puede oxidarse mediante MnO₂ en medio ácido y por tanto eliminarse de la suspensión de cápsulas. Otros oxidantes orgánicos o inorgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, óxido de rutenio (RuO₂), óxido de vanadio (V₂O₅), percarbonato de sodio, permanganato, perborato de sodio. La cantidad de oxidante debe ser suficiente como para reaccionar estequiométricamente con la cantidad de formaldehído originalmente presente en la suspensión sin eliminador. Ese nivel de formaldehído en la suspensión sin eliminador depende del nivel de formaldehído añadido a la suspensión mediante el agente de reticulación de aminoplástico.

Con el fin de optimizar la oxidación, pueden usarse diversas fuentes de blanqueadores. Estas pueden acelerarse y activarse opcionalmente usando catalizadores y activadores del blanqueo (sintéticos y enzimáticos). Las opciones se enumeran a continuación.

Fuentes de blanqueadores

Peróxido de hidrógeno (H₂O₂), hipoclorito, cloro, perácidos, oxígeno, ozono y dióxido de cloro.

Fuentes de H₂O₂

Se enumeran fuentes de peróxido de hidrógeno en Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª ed. (1992, John Wiley & Sons), vol. 4, págs. 271-300 "Bleaching Agents (Survey)". Algunas de las fuentes de peróxido de hidrógeno que pueden usarse en el presente documento son perborato de sodio, percarbonato de sodio, carbonato de sodio peroxihidratado, pirofosfato de sodio peroxihidratado, urea peroxihidratada o peróxido de sodio. Otra fuente útil de oxígeno disponible es blanqueador de persulfato (por ejemplo, OXONE, fabricado por DuPont).

Activadores del blanqueo

Estos materiales pueden activar la liberación de peróxido. Ejemplos de estos son: TAED (tetraacetilendiamina). Se enumeran otros activadores en la patente estadounidense n.º 4.915.854, concedida el 10 de abril de 1990 a Mao *et al*, y la patente estadounidense n.º 4.412.934. Además, pueden usarse activadores de sulfonato de nonanoiloxibenceno (NOBS) o acilactama, y mezclas de los mismos con TAED. Se enumeran activadores del blanqueo convencionales en la patente estadounidense n.º 4.634.551. Otra clase de activadores del blanqueo son activadores del blanqueo derivados de amido que se describen en la patente estadounidense n.º 4.634.551. Además, pueden usarse activadores del blanqueo que comprenden los activadores de tipo benzoxazina dados a conocer por Hodge *et al* en la patente estadounidense n.º 4.966.723. Además, pueden usarse activadores del blanqueo de la clase de activadores de acil-lactama tales como octanoilcaprolactama, 3,5,5-trimetilhexanoilcaprolactama, nonanoilcaprolactama, decanoilcaprolactama, undecenoilcaprolactama, octanoilvalerolactama, decanoilvalerolactama, undecenoilvalerolactama, nonanoilvalerolactama, 3,5,5-trimetilhexanoilvalerolactama y mezclas de los mismos.

Finalmente, pueden usarse activadores del blanqueo sustituidos cuaternarios tales como los dados a conocer en las solicitudes de patente estadounidense 298.903, 298.650, 298.906 y 298.904.

Catalizadores del blanqueo

Pueden usarse catalizadores del blanqueo para catalizar adicionalmente la reacción de blanqueo/oxidación. Ejemplos de tales catalizadores son: sales de cationes de metales de transición y complejos con reactivos orgánicos; sales de metales que son manganeso, cobalto, cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno y molibdeno. Catalizadores de complejo de cobalto tales como los dados a conocer en la solicitud EP 408.131. También pueden usarse catalizadores de metales inferiores (dados a conocer en la patente estadounidense n.º 4.430.243).

Complejos a base de manganeso dados a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 5.246.621 y 5.244.594, solicitud EP 549.272 y documento US 5.194.416.

Complejos con otros ligandos tales como 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano, 2-metil-1,4,7-triazaciclononano, 2-metil-1,4,7-triazaciclononano y mezclas de los mismos.

Complejo de sales de metales con un compuesto de polihidroxilo distinto de carboxilato que tiene al menos tres grupos C--OH consecutivos, tal como los dados a conocer en el documento US 5.114.606. Por ejemplo, complejos de manganeso (II), (III) y/o (IV) con sorbitol, iditol, dulcitol, manitol, xilitol, arabitól, adonitol, meso-eritritol, meso-inositol, lactosa, y mezclas de los mismos.

Catalizadores del blanqueo del tipo descrito en el documento US 5.114.611. Ejemplos son catalizadores del blanqueo que comprenden complejos de Co, Cu, Mn, Fe-bispiridilmetano y -bispiridilamina tales como Co(2,2'-bispiridilamina)Cl₂, di(isotiocianato)bispiridilamina-cobalto (II), perclorato de trisdipiridilamina-cobalto (II), Co(2,2'-bispiridilamina)₂O₂ClO₄, perclorato de bis-(2,2'-bispiridilamina)cobre (II), perclorato de tris(di-2-piridilamina)hierro (II), y mezclas de los mismos.

Gluconato de Mn, Mn(CF₃SO₃)₂, Co(NH₃)₅Cl, y el Mn binuclear complejo con ligandos tetra-N-dentados y bi-N-dentados, incluyendo N₄Mn^{III}(u-O)₂Mn^{IV}N₄⁺ y [Bipy₂Mn^{III}(u-O)₂Mn^{IV}bipy₂](ClO₄)₃.

Catalizadores de metaloporfirina tales como los dados a conocer en las solicitudes EP n.ºs 384.503 y 306.089.

Catalizadores absorbidos sobre soportes minerales tales como los dados a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 4.601.845 y 4.711.748.

Catalizadores del blanqueo que se dan a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 4.728.455, 4.711.748, 4.626.373, 4.119.557, 4.430.243, 4.728.455 y la patente alemana n.º 2.054.019. Otro grupo de catalizadores del blanqueo que pueden usarse son los polioximetallatos.

Enzimas oxidantes:

También pueden usarse enzimas oxidantes tales como peroxidasa del rábano, haloperoxidasas, amina oxidasa, aminoácido oxidasa, colesterol oxidasa, ácido úrico oxidasa, xantina oxidasa, glucosa oxidasa, galactosa oxidasa y alcohol oxidasa para oxidar el formaldehído.

La concentración de oxidante necesaria puede calcularse mediante la concentración de formaldehído usada. La razón molar de peróxido con respecto a formaldehído puede variar de desde 1 hasta 20, preferiblemente de 1 a 10. La cantidad de catalizador puede usarse al nivel en el que se logra una tasa razonable. Una razón preferible será de un décimo con respecto a un 1% de la de peróxido.

5 Los expertos en la técnica aprecian que los agentes de eliminación de formaldehído descritos anteriormente pueden usarse solos o en combinación con los absorbentes de formaldehído descritos anteriormente. La razón de absorbente de formaldehído (carbono activo) con respecto a suspensión se determina mediante el nivel de formaldehído presente. Esto significa que antes de la absorción del formaldehído, un experto en la técnica debe evaluar la capacidad de unión del absorbente de formaldehído y asegurarse de que la capacidad de absorción de formaldehído está en exceso de la cantidad de formaldehído en la suspensión de cápsulas sin eliminador.

10 Las condiciones de temperatura y pH del procedimiento para emplear agentes oxidantes dependen del tipo de fuente de blanqueador. Son posibles condiciones más moderadas cuando se usan catalizadores y activadores del blanqueo (sintéticos o enzimas).

15 En otra realización de la invención, los eliminadores de formaldehído dados a conocer en el presente documento pueden usarse en un procedimiento para aumentar la estabilidad de un producto en microcápsulas mediante el curado de las microcápsulas a temperaturas superiores. Las capacidades de retención del producto en microcápsulas se mejoran cuando la red reticulada de polímeros que contiene materiales activos se cura a temperaturas superiores a 110°C. En la realización más preferida, las capacidades de retención del producto en microcápsulas se mejoran cuando la temperatura de curado es superior a 120°C. En una realización adicional, la red reticulada de polímeros que contienen materiales activos puede curarse durante periodos de tiempo más largos de 1 hora y más preferiblemente más largos de dos horas.

20 El término alta estabilidad se refiere a la capacidad de producto en microcápsulas para retener materiales activos en bases que tienen una tendencia a promover la lixiviación del material activo fuera del producto en microcápsulas hacia la base. Por ejemplo, existe una relación entre una concentración superior de tensioactivos en la base de productos de consumo y un aumento del efecto de lixiviación de los materiales activos encapsulados fuera de las microcápsulas y hacia la base. Bases que son principalmente de naturaleza no acuosa, por ejemplo, las que se basan en alcoholes, o siliconas volátiles, también pueden lixiviar materiales activos de las cápsulas a lo largo del tiempo. Siliconas volátiles tales como, pero sin limitarse a ciclotetrasiloxano y se muestran a modo de ejemplo mediante ciclopentasiloxano SF1256, ciclopentasiloxano SF1257 son marcas comerciales de General Electric Company. Las siliconas volátiles están en varios productos para el cuidado personal, tales como antiperspirantes, desodorantes, lacas, cremas de limpieza, cremas cutáneas, lociones y productos en barra, aceites de baño, producto de bronceado y afeitado, maquillaje y laca de uñas. En estos tipos de productos, el propio disolvente de base solubiliza el material activo.

Materiales activos encapsulados

35 El material activo es una fragancia, en cuyo caso las microcápsulas que contienen fragancia proporcionan un aroma de liberación controlada sobre la superficie que está tratándose o en el entorno que rodea a la superficie. En este caso, la fragancia puede estar comprendida por varios materiales de partida de fragancia conocidos en la técnica, tales como aceites esenciales, extractos botánicos, materiales de fragancia sintéticos, y similares.

40 El nivel de fragancia en la fragancia encapsulada recubierta por polímero catiónico varía desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 95 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 40 hasta aproximadamente el 95 y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso en una base seca. Además de la fragancia, pueden usarse otros agentes conjuntamente con la fragancia y se entiende que están incluidos.

45 Tal como se indicó anteriormente, la fragancia también puede combinarse con una variedad de disolventes que sirven para aumentar la compatibilidad de los diversos materiales, aumentar la hidrofobicidad global de la combinación, influir en la presión de vapor de los materiales o sirven para estructurar la combinación. Se conocen bien en la técnica disolventes que realizan estas funciones e incluyen aceites minerales, aceites de triglicéridos, aceites de silicona, grasas, ceras, alcoholes grasos, adipato de diisodécilo y ftalato de dietilo entre otros.

50 Tal como se describe en el presente documento, la presente invención es muy adecuada para su uso en una variedad de productos de consumo bien conocidos tales como detergente para el lavado de ropa y suavizantes de materiales textiles, detergentes para vajilla líquidos, detergentes para lavavajillas, así como champús y acondicionadores para el cabello. Estos productos emplean sistemas de emulsión y tensioactivo que se conocen bien. Por ejemplo, se describen sistemas de suavizantes para materiales textiles en las patentes estadounidenses 6.335.315, 5.674.832, 5.759.990, 5.877.145, 5.574.179; 5.562.849, 5.545.350, 5.545.340, 5.411.671, 5.403.499, 5.288.417 y 4.767.547, 4.424.134. Se describen detergentes para vajilla líquidos en las patentes estadounidenses 6.069.122 y 5.990.065; se describen productos de detergente para lavavajillas en las patentes estadounidenses 6.020.294, 6.017.871, 5.968.881, 5.962.386, 5.939.373, 5.914.307, 5.902.781, 5.705.464, 5.703.034, 5.703.030, 5.679.630, 5.597.936, 5.581.005, 5.559.261, 4.515.705, 5.169.552 y 4.714.562. Los

5 detergentes para el lavado de ropa líquidos que pueden usar la presente invención incluyen los sistemas descritos en las patentes estadounidenses 5.929.022, 5.916.862, 5.731.278, 5.565.145, 5.470.507, 5.466.802, 5.460.752, 5.458.810, 5.458.809, 5.288.431, 5.194.639, 4.968.451, 4.597.898, 4.561.998, 4.550.862, 4.537.707, 4.537.706, 4.515.705, 4.446.042 y 4,318,818. Champús y acondicionadores que pueden emplear la presente invención incluyen los descritos en las patentes estadounidenses 6.162.423, 5.968.286, 5.935.561, 5.932.203, 5.837.661, 5.776.443, 5.756.436, 5.661.118, 5.618.523, 5.275.755, 5.085.857, 4.673.568, 4.387.090 y 4.705.681. Todas las patentes estadounidenses mencionadas anteriormente.

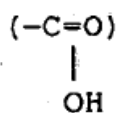
Tecnología de cápsulas

10 Se conoce en la técnica la encapsulación de materiales activos tales como fragancias, véanse por ejemplo las patentes estadounidenses n.ºs 2.800.457, 3.870.542, 3.516.941, 3.415.758, 3.041.288, 5.112.688, 6.329.057 y 6.261.483. Se encuentra otra discusión de la encapsulación de fragancias en la Kirk-Othmer Encyclopedia.

Polímeros de encapsulación preferidos son condensados de melamina-formaldehído.

15 Las cápsulas de fragancia conocidas en la técnica consisten en un núcleo de diversas razones de fragancia y materiales de disolvente, una pared o corteza que comprende una red reticulada tridimensional de una resina de aminoplástico, más específicamente un polímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido o copolímero reticulado con un precondensado de urea-formaldehído o un precondensado de melamina-formaldehído.

El precursor de pared-corteza de las microcápsulas de polímero o copolímero de ácido acrílico reticulable tiene una pluralidad de restos ácido carboxílico, a saber:



y es preferiblemente uno o una combinación de los siguientes:

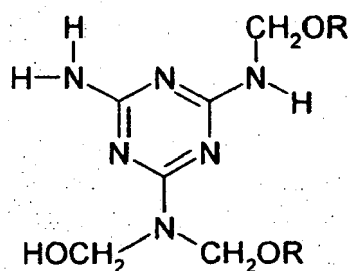
- 20 (i) un polímero de ácido acrílico;
 (ii) un polímero de ácido metacrílico;
 (iii) un copolímero de ácido acrílico-ácido metacrílico;
 (iv) un copolímero de acrilamida-ácido acrílico;
 (v) un copolímero de metacrilamida-ácido acrílico;
- 25 (vi) un copolímero de acrilamida-ácido metacrílico;
 (vii) un copolímero de metacrilamida-ácido metacrílico;
 (viii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico;
 (ix) un copolímero acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico;
 (x) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico;
- 30 (xi) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico;
 (xii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-acrilamida;
 (xiii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-acrilamida;
 (xiv) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-acrilamida;
 (xv) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-acrilamida
- 35 (xvi) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-metacrilamida;
 (xvii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-metacrilamida;
 (xviii) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-metacrilamida; y
 (xix) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-metacrilamida;
- 40 y más preferiblemente, un copolímero de ácido acrílico-acrilamida.
 Cuando se emplean copolímeros de ácido acrílico sustituidos o no sustituidos en la práctica de la invención, en el

caso de usar un copolímero que tiene dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo unidades monoméricas de acrilamida y unidades monoméricas de ácido acrílico, la razón en moles de la primera unidad monomérica con respecto a la segunda unidad monomérica está en el intervalo de desde aproximadamente 1:9 hasta aproximadamente 9:1, preferiblemente desde aproximadamente 3:7 hasta aproximadamente 7:3. En el caso de usar un copolímero que tiene tres unidades monoméricas diferentes, por ejemplo metacrilato de etilo, ácido acrílico y acrilamida, la razón en moles de la primera unidad monomérica con respecto a la segunda unidad monomérica con respecto a la tercera unidad monomérica está en el intervalo de 1:1:8 a aproximadamente 8:8:1, preferiblemente desde aproximadamente 3:3:7 hasta aproximadamente 7:7:3.

El intervalo de peso molecular de los polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituidos o no sustituidos útiles en la práctica de la invención es de desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 1.000.000, preferiblemente desde aproximadamente 10.000 hasta aproximadamente 100.000. Los polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituidos o no sustituidos útiles en la práctica de la invención pueden ser ramificados, lineales, con forma de estrella, con forma dendrítica o pueden ser un polímero o copolímero de bloque, o combinaciones de cualquiera de los polímeros o copolímeros mencionados anteriormente.

Tales polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituidos o no sustituidos pueden prepararse según cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, la patente estadounidense 6.545.084.

Los precursores de pared-corteza de las microcápsulas de precondensado de melamina-formaldehído se preparan por medio de la reacción de melamina con formaldehído en la que la razón en moles de melamina con respecto a formaldehído está en el intervalo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:6, preferiblemente desde aproximadamente 1:2 hasta aproximadamente 1:5. Para fines de poner en práctica la invención, el material resultante tiene un peso molecular en el intervalo de desde 156 hasta 3000. El material resultante puede usarse "tal como está" como agente de reticulación para el polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido mencionado anteriormente o puede hacerse reaccionar adicionalmente con un alcohol C₁-C₆, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol, 3-propanol, 1-butanol, 1-pentanol o 1-hexanol, formando de ese modo un éter parcial en el que la razón en moles de melamina:formaldehído:alcohol está en el intervalo de 1:(0,1-6):(0,1-6). El producto que contiene restos éter resultante puede usarse "tal como está" como agente de reticulación para el polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido mencionado anteriormente, o puede autocondensarse para formar dímeros, trímeros y/o tetrámeros que pueden usarse también como agentes de reticulación para los polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituidos o no sustituidos mencionados anteriormente. Se exponen métodos para la formación de tales precondensados de melamina-formaldehído en la patente estadounidense 3.516.846, la patente estadounidense 6.261.483 y Lee *et al.* J. Microencapsulation, 2002, vol. 19, n.º 5, págs. 559-569, "Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio". Ejemplos de precondensados de urea-formaldehído útiles en la práctica de la invención son URAC 180 y URAC 186, marcas comerciales de Cytec Technology Corp. de Wilmington, Delaware 19801, EE.UU. Ejemplos de precondensados de melamina-formaldehído útiles en la práctica de la invención son CYMEL U-60, CYMEL U-64 y CYMEL U-65, marcas comerciales de Cytec Technology Corp. de Wilmington, Delaware 19801, EE.UU. En la práctica de la invención, es preferible usar como precondensado para reticular el polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido. El precondensado de melamina-formaldehído que tiene la estructura:



en la que cada uno de los grupos R son iguales o diferentes y representa cada uno hidrógeno o alquilo inferior C₁-C₆, por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo, 1-pentilo, 1-hexilo y/o 3-metil-1-pentilo.

En la puesta en práctica de la invención, el intervalo de razones en moles de precondensado de melamina-formaldehído: polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido está en el intervalo de desde aproximadamente 9:1 hasta aproximadamente 1:9, preferiblemente desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 1:5 y lo más preferiblemente desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:2.

Una vez que el material de fragancia está encapsulado, puede aplicarse opcionalmente un polímero soluble en agua cargado catiónicamente al polímero con fragancia encapsulada. Este polímero soluble en agua puede ser también un polímero anfótero con una razón de funcionalidades catiónicas y aniónicas que dan como resultado una carga neta total de cero y positiva, es decir, catiónica. Los expertos en la técnica apreciarían que la carga de estos polímeros puede ajustarse cambiando el pH, dependiendo del producto en el que va a usarse esta tecnología.

Puede usarse cualquier método adecuado para recubrir los materiales cargados catiónicamente sobre los materiales de fragancia encapsulados. La naturaleza de los polímeros cargados catiónicamente adecuados para el suministro de cápsulas asistido a superficies de contacto depende de la compatibilidad con la química de la pared de la cápsula puesto que tiene que haber algo de asociación con la pared de la cápsula. Esta asociación puede ser a través de interacciones físicas, tales como puentes de hidrógeno, interacciones iónicas, interacciones hidrófobas, interacciones por transferencia de electrones o, alternativamente, el recubrimiento de polímero podría injertarse químicamente (de manera covalente) en la superficie de la partícula o la cápsula. La modificación química de la superficie de la partícula o la cápsula es otro modo de optimizar el anclaje del recubrimiento de polímero a la superficie de la partícula o la cápsula. Además, es necesario que la cápsula y el polímero puedan ir a la superficie de contacto deseada y, por tanto, es necesario que sean compatibles con la química (polaridad, por ejemplo) de esa superficie de contacto. Por tanto, dependiendo de qué química de cápsula y superficie de contacto (por ejemplo, algodón, poliéster, cabello, piel, lana) se usa, el polímero catiónico puede seleccionarse de uno o más polímeros con una carga global cero (anfótero: mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos) o una carga neta positiva, basándose en las siguientes estructuras principales de polímero: polisacáridos, polipéptidos, policarbonatos, poliésteres, poliolefínico (vinilo, acrílico, acrilamida, polidieno), poliéster, poliéter, poliuretano, polioxazolona, poliamina, silicona, polifosfazina, oliaromático, poliheterocíclico o poliioneno, con peso molecular (PM) que oscila entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 1.000.000.000, preferiblemente entre aproximadamente 5.000 y aproximadamente 10.000.000. Tal como se usa en el presente documento, el peso molecular se proporciona como peso molecular promedio en peso. Opcionalmente, estos polímeros catiónicos pueden usarse en combinación con polímeros no iónicos y aniónicos y tensioactivos, posiblemente a través de la formación de coacervados.

Se proporciona a continuación una lista más detallada de polímeros catiónicos que pueden usarse para recubrir la fragancia encapsulada: polisacáridos incluyendo pero sin limitarse a goma guar, alginatos, almidón, goma xantana, quitosano, celulosa, dextranos, goma arábiga, carragenanos, hialuronatos. Estos polisacáridos pueden emplearse con:

- (a) modificación catiónica y modificaciones alcoxi-catiónicas, tales como hidroxietilo catiónico, hidroxipropilo catiónico. Por ejemplo, reactivos catiónicos de elección son cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio o su versión epoxidica. Otro ejemplo son copolímeros de injerto de poliDADMAC sobre celulosa como en Celquat L-200 (Polyquaternium-4), Polyquaternium-10 y Polyquaternium-24, disponibles comercialmente de National Starch, Bridgewater, N.J.;
- (b) aldehído, carboxilo, succinato, acetato, alquilo, amida, sulfonato, etoxilo, propoxilo, butoxilo y combinaciones de estas funcionalidades. Cualquier combinación de amilosa y amilopectina y peso molecular global del polisacárido; y
- (c) cualquier modificación hidrófoba (en comparación con la polaridad de la estructura principal del polisacárido).

Las modificaciones anteriores descritas en (a), (b) y (c) pueden ser en cualquier razón y el grado de funcionalización hasta completar la sustitución de todos los grupos funcionalizables, y siempre que la carga neta teórica del polímero sea cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos) o preferiblemente positiva. Además, pueden unirse hasta 5 tipos diferentes de grupos funcionales a los polisacáridos. Además, pueden modificarse cadenas de injerto de polímero de manera diferente que la estructura principal. Los contraiones pueden ser cualquier ión haluro o contraión orgánico. Patente estadounidense n.º 6.297.203 y documento U.S. 6.200.554.

Cualquier fuente de polímeros catiónicos contiene grupos amina protonables de modo que la carga neta global sea cero (anfótero: mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos) o positiva. El pH durante el uso determinará la carga neta global del polímero. Ejemplos son proteína de seda, zeína, gelatina, queratina, colágeno y cualquier polipéptido, tal como polilisina.

Los polímeros catiónicos adicionales incluyen polímeros de polivinilo, con hasta 5 tipos diferentes de monómeros, que tienen la fórmula genérica monomérica $-C(R_2)(R_1)-CR_2R_3-$. También puede usarse cualquier comonomero de los tipos enumerados en esta memoria descriptiva. El polímero global tendrá una carga neta teórica positiva o igual a cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos). En la que R1 es cualquier alcano de C1-C25 o H; el número de dobles enlaces oscila entre 0-5. Además, R1 puede ser un alcohol graso alcoxlado con cualquier longitud de carbonos de alcoxilo, número de grupos alcoxilo y longitud de cadena de alquilo C1-C25. R1 también puede ser un resto cristalino líquido que puede hacer que el polímero tenga propiedades cristalinas líquidas termotrópicas, o los alcanos seleccionados pueden dar como resultado fusión de cadenas laterales. En la fórmula anterior, R2 es H o CH3; y R3 es -Cl, -NH2 (es decir, polivinilamina o sus copolímeros con N-vinilformamida. Estos se venden con el nombre Lupamin 9095 por BASF Corporation), -NHR1, -NR1R2, -NR1R2R6 (en el que R6 = R1, R2 o -CH2-COOH o su sal), -NH-C(O)-H, -C(O)-NH2 (amida), -C(O)-N(R2)(R2')(R2''), -OH, sulfonato de estireno, piridina, N-óxido de piridina, piridina cuaternizada, haluro de imidazolinio, haluro de imidazolio, imidazol, piperidina, pirrolidona, piridina, caprolactama o pirrolidona sustituida con alquilo, fenil-R4 o naftaleno-R5 en el que R4 y R5 son R1, R2, R3, ácido sulfónico o su sal de álcali de -COOH, sal de álcali de -COO-, etoxisulfato o cualquier otro contraión orgánico. Puede usarse cualquier mezcla de estos grupos R3. Polímeros catiónicos adecuados adicionales que contienen unidades de hidroxialquilvinilamina, tal como se da a conocer en la patente estadounidense n.º 6.057.404.

Otra clase de materiales son poliácridatos, con hasta 5 tipos diferentes de monómeros, que tienen la fórmula genérica monomérica: $-\text{CH}(\text{R}_1)-\text{C}(\text{R}_2)(\text{CO}-\text{R}_3-\text{R}_4)-$. Puede usarse también cualquier comonomero de los tipos enumerados en esta memoria descriptiva. El polímero global tendrá una carga neta teórica positiva o será igual a cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos). En la fórmula anterior, R1 es cualquier alcano de C1-C25 o H con un número de dobles enlaces de 0-5, restos aromáticos, polisiloxano, o mezclas de los mismos. Además, R1 puede ser un alcohol graso alcoxilado con cualquier longitud de carbonos de alcoxilo, número de grupos alcoxilo y longitud de cadena de alquilo C1-C25. R1 también puede ser un resto cristalino líquido que puede hacer que el polímero tenga propiedades cristalinas líquidas termotrópicas, o los alcanos seleccionados pueden dar como resultado fusión de cadenas laterales. R2 es H o CH3; R3 es alcohol alquílico C1-25 o un óxido de alquileo con cualquier número de dobles enlaces, o R3 puede estar ausente de manera que el enlace C=O (mediante el átomo de C) está conectado directamente a R4. R4 puede ser: -NH₂, NHR₁, -NR₁R₂, -NR₁R₂R₆ (en el que R₆ = R₁, R₂, o -CH₂-COOH o su sal), -NH-C(O)-, sulfobetaina, betaína, poli(óxido de etileno), injertos de poli(óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno) con cualquier grupo de extremo, H, OH, sulfonato de estireno, piridina, piridina cuaternizada, piridina o pirrolidona sustituida con alquilo, N-óxido de piridina, haluro de imidazolinio, haluro de imidazolio, imidazol, piperidina, piperidina, -OR₁, -OH, sal de álcali de -COOH, sulfonato, etoxisulfato, pirrolidona, caprolactama, fenil-R₄ o naftaleno-R₅ en el que R₄ y R₅ son R₁, R₂, R₃, ácido sulfónico o su sal de álcali o contraión orgánico. Puede usarse cualquier mezcla de estos grupos R₃. Además, pueden usarse poliácridamidas catiónicas glixiladas. Polímeros típicos de elección son los que contienen el monómero catiónico metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC). Puede encontrarse DMAEMA en los polímeros Gafquat y Gaffix VC-713 de ISP. Puede encontrarse MAPTAC en Luviquat PQ11 PN de BASF y Gafquat HS100 de ISP.

Otro grupo de polímeros que pueden usarse son los que contienen grupos catiónicos en la estructura principal o cadena principal. Se incluyen en este grupo:

(1) polialquileniminas tales como polietilenimina, disponible comercialmente como Lupasol de BASF. Puede usarse cualquier peso molecular y cualquier grado de reticulación de este polímero en la presente invención;

(2) ionenos que tienen la fórmula general expuesta como $-\text{N}(+)\text{R}_1\text{R}_2-\text{A}_1-\text{N}(\text{R}_5)-\text{X}-\text{N}(\text{R}_6)-\text{A}_2-\text{N}(+)\text{R}_3\text{R}_4-\text{A}_3]_n-\text{Z}-$, tal como se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.395.541 y el documento U.S. 4.597.962;

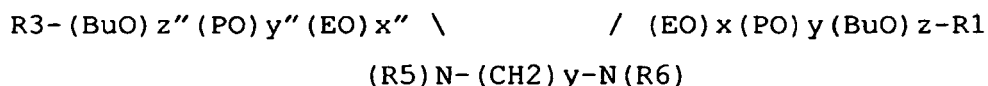
(3) copolímeros de ácido adípico/dimetilaminohidroxipropildietilentriamina, tales como Cartaretin F-4 y F-23, disponibles comercialmente de Sandoz;

(4) polímeros de la fórmula general $-\text{N}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-(\text{CO})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_y-\text{N}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_z-\text{O}-(\text{CH}_2)_p]_n-$, con x, y, z, p=1-12 y n según los requisitos de peso molecular. Ejemplos son Polyquaternium 2 (Mirapol A-15), Polyquaternium-17 (Mirapol AD-1) y Polyquaternium-18 (Mirapol AZ-1).

Otros polímeros incluyen polisiloxanos catiónicos y polisiloxanos catiónicos con injertos a base de carbono con una carga neta teórica positiva o igual a cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos). Esto incluye siliconas funcionalizadas con grupos de extremo catiónicos (es decir Polyquaternium-80). Siliconas con estructura general: $-\text{[Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{O}]_x-\text{[Si}(\text{R}_3)(\text{R}_2)-\text{O}]_y-$ en la que R1 es cualquier alcano de C1-C25 o H con un número de dobles enlaces de 0-5, restos aromáticos, injertos de polisiloxano, o mezclas de los mismos. R1 también puede ser un resto cristalino líquido que puede hacer que el polímero tenga propiedades cristalinas líquidas termotrópicas, o los alcanos seleccionados pueden dar como resultado fusión de cadenas laterales. R2 puede ser H o CH3 y R3 puede ser -R1-R4, en el que R4 puede ser -NH₂, -NHR₁, -NR₁R₂, -NR₁R₂R₆ (en el que R₆ = R₁, R₂, o -CH₂-COOH o su sal), sal de álcali de -COO-, -COOH, -NH-C(O)-, cualquier alcohol C1-25, -C(O)-NH₂ (amida), -C(O)-N(R₂)(R₂')(R₂''), sulfobetaina, betaína, poli(óxido de etileno), injertos de poli(óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno) con cualquier grupo de extremo, H, -OH, sulfonato de estireno, piridina, piridina cuaternizada, piridina o pirrolidona sustituida con alquilo, N-óxido de piridina, haluro de imidazolinio, haluro de imidazolio, imidazol, piperidina, piperidina, pirrolidona, caprolactama, sal de álcali de -COO-, -COOH, sulfonato, etoxisulfato, fenil-R₅ o naftaleno-R₆ en el que R₅ y R₆ son R₁, R₂, R₃, ácido sulfónico o su sal de álcali o contraión orgánico. R3 puede ser también $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ y sus sales. Puede seleccionarse cualquier mezcla de estos grupos R₃. X e y pueden variarse siempre que la carga neta teórica del polímero sea cero (anfótero) o positiva. Además, pueden usarse polisiloxanos que contienen hasta 5 tipos diferentes de unidades monoméricas. Se encuentran ejemplos de polisiloxanos adecuados en las patentes estadounidenses n.ºs 4.395.541, 4.597.962 y el documento U.S. 6.200.554. Otro grupo de polímeros que pueden usarse para mejorar la deposición de cápsulas/partículas son fosfolípidos que se modifican con polisiloxanos catiónicos. Se encuentran ejemplos de estos polímeros en la patente estadounidense n.º 5.849.313, la solicitud de patente WO 9518096A1 y la patente europea EP0737183B1.

Además, pueden usarse copolímeros de siliconas y polisacáridos y proteínas (disponibles comercialmente como productos de la marca CRODASONE).

Otra clase de polímeros incluyen polímeros de poli(óxido de etileno)-co-óxido de propileno-co-óxido de butileno de cualquier razón de óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno con grupos catiónicos que dan como resultado una carga neta teórica positiva o igual a cero (anfótero). La estructura general es:



5 en la que R1,2,3,4 es -NH₂, -N(R)₃-X⁺, R siendo R H o cualquier grupo alquilo. R5, 6 es -CH₃ o H. Los contraiones pueden ser cualquier ión haluro o contraión orgánico. X, Y, pueden ser cualquier número entero, cualquier distribución con un promedio y una desviación estándar y los 12 pueden ser diferentes. Ejemplos de tales polímeros son los copolímeros de la marca TETRONIC disponibles comercialmente.

Los polímeros poliheterocíclicos adecuados (las diferentes moléculas que aparecen en la estructura principal) incluyen los copolímeros de cadena principal de piperazina-alquileo dados a conocer en Ind. Eng. Chem. Fundam., (1986), 25, págs.120-125, por Isamu Kashiki y Akira Suzuki.

10 También son adecuados para su uso en la presente invención son copolímeros que contienen monómeros con carga catiónica en la cadena de polímero primaria. Pueden usarse hasta 5 tipos diferentes de monómeros. También puede usarse cualquier comonómero de los tipos enumerados en esta memoria descriptiva. Ejemplos de tales polímeros son haluros de polidialil dimetil amonio (PoliDADMAC), copolímeros de DADMAC con vinilpirrolidona, acrilamidas, imidazoles, haluros de imidazolinio, etc. Estos polímeros se dan a conocer en el documento de Henkel EP0327927A2 y la solicitud de patente PCT 01/62376A1. También son adecuados Polyquaternium-6 (Merquat 100), Polyquaternium-7 (Merquats S, 550 y 2200), Polyquaternium-22 (Merquats 280 y 295) y Polyquaternium-39 (Merquat Plus 3330), disponibles de Ondeo Nalco.

20 Pueden usarse polímeros que contienen monómeros catiónicos sin nitrógeno del tipo general -CH₂-C(R₁)(R₂-R₃-R₄):- siendo R₁ un -H o hidrocarburo C₁-C₂₀. R₂ es un anillo de benceno disustituido o un enlace éster, éter o amida. R₃ es un hidrocarburo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₀, más preferiblemente C₁-C₄. R₄ puede ser un trialquilfosfonio, dialquilsulfonio o un grupo benzopirilio, cada uno con un contraión haluro. Grupos alquilo para R₄ son hidrocarburo C₁-C₂₀, lo más preferiblemente metilo y t-butilo. Estos monómeros pueden copolimerizarse con hasta 5 tipos diferentes de monómeros. También puede usarse cualquier comonómero de los tipos enumerados en esta memoria descriptiva.

25 La sustantividad de estos polímeros puede mejorarse adicionalmente a través de formulación con emulsionantes y tensioactivos catiónicos, anfóteros y no iónicos, o mediante formación de coacervados entre tensioactivos y polímeros o entre diferentes polímeros. Pueden usarse combinaciones de sistemas poliméricos (incluyendo los mencionados anteriormente) para este fin así como los dados a conocer en el documento EP1995/000400185.

30 Además, la polimerización de los monómeros enumerados anteriormente para dar polímeros de bloque, de injerto o de estrella (con varios brazos) puede aumentar a menudo la sustantividad hacia diversas superficies. Los monómeros en los diversos bloques, injertos y brazos pueden seleccionarse de las diversas clases de polímeros enumerados en esta memoria descriptiva y las fuentes a continuación:

Encyclopedia of Polymers and Thickeners for Cosmetics, Robert Lochhead y William From, en Cosmetics & Toiletries, vol. 108, mayo de 1993, págs. 95-138;

35 Modified Starches: Properties & Uses, O. B. Wurzburg, CRC Press, 1986. Específicamente, los capítulos 3, 8 y 10; las patentes estadounidense n.ºs 6.190.678 y 6.200.554; y

la solicitud de patente PCT WO 01/62376A1 asignada a Henkel.

Polímeros, o mezclas de los siguientes polímeros:

40 (a) Polímeros que comprenden productos de reacción entre poliaminas y (clorometil)oxirano o (bromometil)oxirano. Poliaminas que son 2(R₁)N-[-R₂-N(R₁)]_n-R₂-N(R₁)₂, 2HN-R₁-NH₂, 2HN-R₂-N(R₁)₂ y 1H-imidazol. Además, la poliamina puede ser melamina. Siendo R₁ en la poliamina H o metilo. Siendo R₂ grupos alquileo de C₁-C₂₀ o grupos fenileno. Se conocen ejemplos de tales polímeros con los números CAS 67953-56-4 y 68797-57-9. La razón de (clorometil)oxirano con respecto a poliamina en el polímero catiónico oscila entre 0,05-0,95.

45 (b) Polímeros que comprenden productos de reacción de ácidos alcanodioicos, poliaminas y (clorometil)oxirano o (bromometil)oxirano. Grupos alcano en ácidos alcanodioicos C₀-C₂₀. Estructuras de poliamina son tal como se menciona en (a). Reactivos adicionales para el polímero son dimetilamina, aziridina y poli(óxido de alquileo) (de cualquier peso molecular pero, al menos, terminado en dihidroxilo; siendo el grupo alquileo C₁-20, preferiblemente C₂-4). Los polímeros de poli(óxido de alquileo) que pueden usarse también son la serie Tetronics. Se conocen ejemplos de polímeros mencionados en el presente documento con los números CAS 68583-79-9 (siendo el reactivo adicional dimetilamina), 96387-48-3 (siendo el reactivo adicional urea) y 167678-45-7 (siendo los reactivos adicionales poli(óxido de etileno) y aziridina). Estos reactivos pueden usarse en cualquier razón.

50

(c) Resinas de poliamidoamina y poliaminoamida-epiclorohidrina, tal como se describe por David Devore y Stephen Fisher en Tappi Journal, vol. 76, n.º 8, págs. 121-128 (1993). También se hace referencia en el presente documento a "resinas de poliamida-poliamina-epiclorohidrina" por W. W. Moyer y R. A. Stagg en Wet-Strength in Paper and Paperboard, Tappi Monograph Series n.º. 29, Tappi Press (1965), cap. 3, 33-37.

5 Los materiales cargados catiónicamente preferidos comprenden productos de reacción de poliaminas y (clorometil)oxirano. En particular, productos de reacción de 1H-imidazol y (clorometil)oxirano, conocidos con el número CAS 68797-57-9. También se prefieren polímeros que comprenden productos de reacción de 1,6-hexanodiamina, N-(6-aminohexilo) y (clorometil)oxirano, conocidos con el número CAS 67953-56-4. La razón en peso preferida del polímero de imidazol y el polímero de hexanodiamina, aminohexilo es de desde aproximadamente 5:95 hasta aproximadamente 95:5 por ciento en peso y preferiblemente desde aproximadamente 25:75 hasta aproximadamente 75:25.

10 El nivel de polímero catiónico externo es de desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 3000%, preferiblemente desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 1000% y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 500% de las composiciones que contienen fragancia, basándose en una razón con la fragancia en una base seca.

15 La razón en peso de polímero de encapsulación con respecto a fragancia es de desde aproximadamente 1:25 hasta aproximadamente 1:1. Productos preferidos han tenido la razón en peso de polímero de encapsulación con respecto a fragancia variando desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 4:96.

20 Por ejemplo, si una combinación de cápsulas tiene el 20% en peso de fragancia y el 20% en peso de polímero, la razón de polímero sería (20/20) multiplicado por 100 (%) = 100%.

25 La presente invención, la fragancia encapsulada es muy adecuada para productos de lavado. Se entiende que los productos de lavado son los productos que se aplican durante un periodo de tiempo dado y luego se eliminan. Estos productos son comunes en áreas tales como productos para el lavado de ropa e incluyen detergentes, acondicionadores de materiales textiles, y similares, así como productos para el cuidado personal que incluyen champús, enjuagues para el cabello, geles de baño, jabones y similares.

30 Tal como se describe en el presente documento, la presente invención es muy adecuada para su uso en una variedad de productos de consumos bien conocidos tales como detergente para el lavado de ropa y suavizantes de materiales textiles, detergentes para vajilla líquidos, detergentes para lavavajillas, así como acondicionadores y champús para el cabello. Estos productos emplean sistemas de emulsión y tensioactivo que se conocen bien. Por ejemplo, se describen sistemas de suavizantes de materiales textiles en las patentes estadounidenses 6.335.315, 5.674.832, 5.759.990, 5.877.145, 5.574.179, 5.562.849, 5.545.350, 5.545.340, 5.411.671, 5.403.499, 5.288.417, 4.767.547 y 4.424.134. Se describen detergentes para vajilla líquidos en los documentos 6.069.122 y 5.990.065; se describen productos de detergente para lavavajillas en los documentos 6.020.294, 6.017.871, 5.968.881, 5.962.386, 5.939.373, 5.914.307, 5.902.781, 5.705.464, 5.703.034, 5.703.030, 5.679.630, 5.597.936, 35 5.581.005, 5.559.261, 4.515.705, 5.169.552 y 4.714.562. Los detergentes líquidos para el lavado de ropa que pueden usar la presente invención incluyen los sistemas descritos en los documentos 5.929.022, 5.916.862, 5.731.278, 5.565.145, 5.470.507, 5.466.802, 5.460.752, 5.458.810, 5.458.809, 5.288.431, 5.194.639, 4.968.451, 4.597.898, 4.561.998, 4.550.862, 4.537.707, 4.537.706, 4.515.705, 4.446.042 y 4.318.818. Champús y acondicionadores que pueden emplear la presente invención incluyen los documentos 6.162.423, 5.968.286, 40 5.935.561, 5.932.203, 5.837.661, 5.776.443, 5.756.436, 5.661.118, 5.618.523, 5.275.755, 5.085.857, 4.673.568, 4.387.090, 4.705.681.

45 Éstas y mejoras y modificaciones adicionales de la presente invención pueden también resultar evidentes para los expertos habituales en la técnica. Las combinaciones particulares de elementos descritas e ilustradas en el presente documento pretenden sólo representar sólo una determinada realización de la presente invención y no pretenden servir como limitaciones de artículos alternativos dentro del alcance de la invención. Todos los materiales se notifican en tanto por ciento en peso a menos que se indique lo contrario. Tal como se usa en el presente documento, se entiende que todos los porcentajes son en tanto por ciento en peso.

50 Se usó el método de prueba de ASTM (American Standards and Testing Methods) en los siguientes ejemplos para determinar el nivel de formaldehído presente en las suspensiones de cápsulas. Esta norma se emite con la designación fijada D 5910-96.

Ejemplos

Se preparó la siguiente composición de fragancia para su uso en los siguientes ejemplos:

Componente de fragancia	Valor C log ₁₀ P	Peso molecular	Partes por peso
Veramoss	3,22	196,07	3,0
Antranilato de geranilo	4,22	273,38	7,5
α-Irona	3,82	206,33	6,3

Benzoato de feniletilo	4,21	226,28	3,2
d-Limoneno	4,23	136,24	3,2
Acetato de cis-p-t-butilciclohexilo	4,02	198,31	5,8
Liverscone	2,95	152,12	7,3
Aldehído hexilcinámico	4,90	216,33	12,6
Salicilato de hexilo	4,91	222,29	10,6

Ejemplo comparativo I

Niveles de formaldehído de cápsulas sin eliminador

- 5 Se cargó un reactor con 34 g de una disolución de copolímero de ácido acrílico-acrilamida, 18 g de un precondensado de melamina-formaldehído y 293 g de agua. Se agitó esta mezcla hasta que se obtuvo una disolución transparente con un pH aproximado de 6,3. Se añadió ácido acético hasta que se alcanzó pH 5. Entonces se agitó esta mezcla durante 1 hora a 23°C momento en el cual se añadieron 210 g del núcleo de fragancia que consiste en 105 g de acorde de fragancia y 105 g de Aceite Neobee M-5 y se sometió la mezcla a alta cizalladura hasta que se alcanzó un tamaño de gota medio de 8 µm. Se elevó la temperatura hasta 80°C durante 2 horas para curar las microcápsulas. Tras 2 horas, se añadieron 40 g de agua y se enfrió la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco con pH 5-6. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 1500-3000 ppm.

Ejemplo comparativo II

Eliminación de formaldehído tras curado con eliminador de tipo amida

- 15 Tras curar y mientras está caliente, se añaden 25 g de etilenurea sólida y 15 g de agua a un lote de 560 g de microcápsulas de fragancia y se enfría la mezcla. Con el enfriamiento se obtiene una suspensión de color blanco con pH 5-6. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 50 ppm.

Ejemplo comparativo III

Eliminación de formaldehído tras curado con eliminador de tipo β-dicarbonilo

Tras curar un lote de 560 g de microcápsulas de fragancia y mientras todavía está caliente, se añaden 30 g de 1,3-ciclohexanodiona y 10 g de agua y se enfría la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco con pH 5-6. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de < 1 ppm.

Ejemplo comparativo IV

Eliminación de formaldehído tras curado con eliminador de tipo amina

- Tras curar un lote de 560 g de microcápsulas de fragancia y mientras todavía está caliente, se añaden 40 g de Lupamin 1595 (poli(vinilamina)) y se enfría la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco con pH 5-8. El análisis de formaldehído según la norma ASTM D 5910-96 indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 200 ppm.

Los eliminadores anteriores también pueden añadirse en varias fases en el procedimiento de fabricación de las cápsulas, en contraposición a la última etapa típica.

Ejemplo comparativo V

Eliminación parcial de formaldehído usando carbono activado

- 35 Se combinaron 20 g de gránulos de carbono activado humedecidos previamente [Tiggs Corporation, Bridgeville, PA] con 80 g de suspensión de cápsulas. Se incubó la mezcla a 45°C durante la noche. Se filtró el carbono activado y se analizó la suspensión. Se encontró que la concentración de formaldehído era de 1200 ppm. El análisis de la misma suspensión sin carbono activado dio un valor de nivel de formaldehído de 1520 ppm.

- 40 Es bastante evidente que el uso de carbono activado ha reducido la concentración de formaldehído en aproximadamente un 21%. El pH del producto final fue de aproximadamente un pH de 5,5.

Ejemplo comparativo VI

Eliminación de formaldehído, uso sinérgico de 1,4 fenilendiamina

Se combinaron 10 g de disolución de 1,4-fenilendiamina (1%) con 10 g de suspensión de cápsulas y 4 g de carbono

activado suministrado por Tiggs Corporation [Bridgeville, PA]. Se incubó la mezcla a 45°C durante la noche. Se analizó la suspensión y se encontró que la cantidad de formaldehído era inferior a 1 ppm. El análisis de la misma suspensión sin 1,4-fenilendiamina y carbono activado dio un valor de nivel de formaldehído de 1500 ppm. El uso de tanto 1,4-fenilendiamina como carbono activado redujo la concentración de formaldehído en un 99,9%.

- 5 Está reducción significativa demostró claramente que puede lograrse la eliminación completa de formaldehído mediante la presente invención. El pH de la suspensión final fue de 5,5.

Ejemplo comparativo VII

Eliminación de formaldehído usando óxido de manganeso

- 10 Se mezcló una cantidad de 1 g de MnO₂ con 20 g de suspensión de cápsulas. El MnO₂ se adquirió de Aldrich Chemicals, Milwaukee, Wisconsin, EE.UU. Se incubó la mezcla a 45°C durante la noche. Se analizó la suspensión y se encontró que la cantidad de formaldehído era inferior a 4 ppm. El análisis de la misma suspensión sin adición de MnO₂ dio un valor de nivel de formaldehído de 1500 ppm. Tal como puede observarse, la adición de MnO₂ ha reducido la concentración de formaldehído mil veces. Está reducción significativa demostró claramente que casi puede lograrse la eliminación completa de formaldehído mediante la presente invención. El pH del producto final fue de 5,5.

Ejemplo comparativo VIII

Eliminación de formaldehído usando peróxido de hidrógeno

- 20 Se mezclaron 100 g de suspensión de cápsulas con 4,3 g de una disolución al 30% de peróxido de hidrógeno adquirida de Aldrich Chemicals, Milwaukee, Wisconsin, EE.UU. Además, se añadieron 2 g de una disolución de Fe (III), 1000 ppm en HNO₃, como catalizador. Se dejó la mezcla a temperatura ambiente durante la noche. Se analizó la suspensión y se encontró que la cantidad de formaldehído era de 500 ppm. El análisis de la misma suspensión sin adición de H₂O₂ dio un valor de nivel de formaldehído de 1500 ppm. Se redujo el formaldehído en un 74%. El pH del producto final fue de 5,5.

Ejemplo comparativo IX

- 25 **Adición de eliminador antes del procedimiento**

- 30 Se cargó un reactor con 34 g de una disolución de copolímero de ácido acrílico-acrilamida, 18 g de precondensado de melamina-formaldehído, 293 g de agua y 25 g de etilenurea sólida. Se agitó esta mezcla hasta que se obtuvo una disolución transparente con un pH aproximado de 6,3. Se añadió ácido acético hasta que se alcanzó pH 5. Entonces se agitó esta mezcla durante 1 hora a 23°C momento en el cual se añadieron 210 g del núcleo de fragancia que consiste en 105 g de acorde de fragancia y 105 g de Aceite Neobee M-5 y se sometió la mezcla a alta cizalladura hasta que se alcanzó un tamaño de gota medio de 8 µm. Se elevó la temperatura hasta 80°C durante 2 horas para curar las microcápsulas. Tras 2 horas, se enfrió la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 50 ppm. El pH de la suspensión final fue de 5,5.

- 35 **Ejemplo comparativo X**

Adición de eliminador antes del curado

- 40 Tras la alta cizalladura de 210 g de núcleo de fragancia a una mezcla acidificada de 34 g de una disolución de copolímero de ácido acrílico-acrilamida, 18 g de un precondensado de melamina-formaldehído y 293 g de agua para formar una emulsión, se añadieron 25 g de etilenurea. Se elevó la temperatura hasta 80°C durante 2 horas para curar las microcápsulas. Tras 2 horas, se enfrió la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 50 ppm. El pH de la suspensión final fue de 5,5.

Ejemplo comparativo XI

Adición de eliminador tras el procedimiento

- 45 Puede realizarse la eliminación en una suspensión de microcápsulas de fragancia existente. Tras dejar estar un lote de 560 g de microcápsulas de fragancia durante una semana, se añadieron 25 g de etilenurea sólida y 15 g de agua y se agitó la mezcla. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 50 ppm. El pH de la suspensión final fue de 5,5.

Ejemplo comparativo XII

- 50 **Preparación de microcápsulas que contienen fragancia de alta estabilidad y control con diferentes concentraciones de urea y etilenurea como eliminador de formaldehído**

Se mezclaron 80 partes en peso de la fragancia mencionada al comienzo de esta sección de ejemplos con 20 partes en peso del disolvente NEOBEE-M5, formando de ese modo una "composición de fragancia/disolvente". Se prepararon las cápsulas no recubiertas creando una pared polimérica para encapsular gotas de composición de fragancia/disolvente. Para preparar las suspensiones de cápsulas, se dispersó en primer lugar un copolímero de acrilamida y ácido acrílico en agua junto con una resina metilada de melamina-formaldehído. Se permitió que estos dos componentes reaccionaran en condiciones ácidas. Entonces se añadió la composición de fragancia/disolvente a la disolución y se lograron gotas del tamaño deseado mediante homogenización de alta cizalladura.

Para la suspensión de microcápsulas control, se llevó a cabo el curado de la capa polimérica alrededor de las gotas de composición de fragancia del ejemplo A/disolvente a 80°C. Para la suspensión A de microcápsulas de alta estabilidad (microcápsulas HS-A), el curado de la capa polimérica alrededor de las gotas de composición de fragancia del ejemplo A/disolvente fue a 90°C. Se añadieron urea y etilenurea, respectivamente, a la suspensión de microcápsulas a concentraciones molares equivalentes de 3 veces y 2 veces de formaldehído disponible en la suspensión. También se prepararon productos de suspensión que contenían combinaciones de urea/etilenurea a concentraciones molares equivalentes de 3 veces/1,5 veces y 1,5 veces/1,5 veces de formaldehído disponible en la suspensión para el uso en el ejemplo 15. La suspensión de microcápsulas resultantes contenía aproximadamente un 55% de agua y aproximadamente un 45% de microcápsulas llenas (un 35% de núcleo que consistía en 80% de aceite de fragancia y 20% de NEOBEE M-5 y 10% de pared de microcápsulas). El pH de la suspensión final fue de 5,5.

Ejemplo comparativo XIII

Preparación de muestras de acondicionador de materiales textiles que contienen las microcápsulas de alta estabilidad y control

En este ejemplo, se usó un acondicionador de materiales textiles modelo sin fragancia que contenía aproximadamente el 24% en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos. Se mezclaron tanto microcápsulas control como microcápsulas de alta estabilidad (HS-A) que tenían paredes de corteza compuestas por un copolímero de acrilamida-ácido acrílico reticulado con resina de melamina-formaldehído tal como se describe en el ejemplo XII con el acondicionador de materiales textiles modelo por separado usando un agitador elevado a 300 rpm hasta que fueron homogéneas. La base de acondicionador de materiales textiles terminada que contenía el 0,5% en peso de aceite de fragancia encapsulado, mencionado al comienzo de esta sección de ejemplos, se usó para el experimento de lavado en el ejemplo XIV. También se preparó una base de acondicionador de material textil de referencia que contenía el 0,5% en peso de aceite de fragancia puro del ejemplo I. Todas las muestras de acondicionador de materiales textiles se almacenaron a 4°C, 37°C y 43°C refrigerados durante 4 semanas.

Ejemplo comparativo XIV

Prestaciones sensoriales y concentración de formaldehído de acondicionadores de materiales textiles que contienen microcápsulas

Para la evaluación de las prestaciones sensoriales, se introdujeron las muestras de acondicionador de materiales textiles (pH 2-4) (90 gramos por muestra) a las que se ha hecho referencia en el ejemplo I, citado anteriormente, en una lavadora Sears, Roebuck y Co. KENMORE (marca comercial de Sears Brands LLC de Hoffman Estates, Illinois (EE.UU.) 60179) durante el ciclo de aclarado de la misma para acondicionar 22 toallas de mano que pesaban un total de aproximadamente 2400 g. Se usaron las muestras de acondicionador de materiales textiles envejecidas 4 semanas que contenían el 0,5% en peso de fragancia procedente de las cápsulas. Tras el aclarado, se tendieron cada una de las toallas de mano, que pesaban 110 gramos cada una, durante 2 días seguido por una evaluación sensorial de 8 toallas seleccionadas aleatoriamente. Las 8 toallas secas seleccionadas aleatoriamente se evaluaron por tanto por un panel de diez personas que usaron la Label Magnitude Scale (LMS) (escala semántica de magnitudes) desde 0 hasta 99, en la que: 3 = "apenas detectable"; 7 = "débil", 16 = "moderado", y 32 = "fuerte". Las puntuaciones sensoriales se registraron antes y después de frotar a mano cada una de las ocho toallas seleccionadas aleatoriamente en una bolsa de polietileno separada. Cada prueba de frotamiento tuvo lugar empleando 5 intervalos de tiempo a 2 segundos por intervalo de tiempo para un tiempo de frotamiento total de 10 segundos.

Las muestras de acondicionador de materiales textiles correspondientes usadas para la evaluación de las prestaciones sensoriales se sometieron a cromatografía de líquidos para la determinación de la concentración de formaldehído.

Tabla 1

Tipo de cápsula	Concentración molar de etilenurea con respecto a HCHO	Temperatura de almacenamiento durante 4 semanas	Clasificación de intensidad sensorial antes de frotar	Clasificación de intensidad sensorial tras frotar
Fragancia pura	N/A	37°C	7,5	8,9
Microcápsulas HS-A	3 veces	37°C	8,5	16,3

Microcápsulas HS-A	2 veces	37°C	8,5	16,1
Microcápsulas control	3 veces	37°C	6,8	9,2
Microcápsulas control	2 veces	37°C	7,6	13,0
Microcápsulas control	3 veces	4°C	10,6	17,3

Tabla 2

Tipo de cápsula	Concentración molar de etilenurea con respecto a HCHO	Temperatura de almacenamiento	HCHO (ppm) en el producto a las 2 semanas	HCHO (ppm) en el producto a las 4 semanas
Fragancia pura	N/A	37°C	0,9	0,9
Microcápsulas HS-A	3 veces	37°C	4,7	5,0
Microcápsulas HS-A	2 veces	37°C	10,6	10,9
Microcápsulas control	3 veces	37°C	3,7	6,1
Microcápsulas control	2 veces	37°C	10,5	13,8
Microcápsulas control	3 veces	4°C	3,5	4,0

5 Tal como se observa a partir de la tabla 1, el acondicionador de materiales textiles que contiene las microcápsulas HS-A de alta estabilidad desprendió un aroma que tenía mayores intensidades antes de frotar y tras frotar que el acondicionador de materiales textiles que contenía las cápsulas control a cada concentración de etilenurea correspondiente. Los datos indicaron que el uso tanto de etilenurea a la concentración molar equivalente de 2 veces de formaldehído disponible como de una concentración aumentada de etilenurea (desde 2 veces hasta 3 veces) en las microcápsulas control dio como resultado una disminución notable de las prestaciones sensoriales con el envejecimiento de la muestra. Con las microcápsulas HS-A de alta estabilidad, independientemente de la concentración de etilenurea, las prestaciones sensoriales, a las intensidades tanto antes de frotar como después de frotar, con el envejecimiento de la muestra fueron casi equivalentes a las de las cápsulas control almacenadas a 4°C.

15 Los datos en la tabla 2 sugirieron que las microcápsulas HS-A de alta estabilidad producían concentraciones de formaldehído (HCHO) comparables en el acondicionador de materiales textiles cuando se comparaban con las microcápsulas control en cada concentración de etilenurea correspondiente. Por tanto, se concluyó que las microcápsulas de alta estabilidad constituyen la opción más óptima cuando se usaba etilenurea u otros eliminadores altamente eficaces mientras que tenían un efecto perjudicial para las prestaciones sensoriales.

Ejemplo comparativo XV

Prestaciones sensoriales y concentración de formaldehído de acondicionadores de materiales textiles que contienen microcápsulas

20 Este ejemplo ilustra el beneficio de usar la combinación urea/etilenurea para obtener una concentración de formaldehído razonablemente baja en acondicionadores de materiales textiles que contienen microcápsulas mientras se mantienen sus prestaciones sensoriales con el almacenamiento a 37°C.

Tabla 3

Adición de fragancia en el acondicionador de materiales textiles	Concentración molar de urea/etilenurea con respecto a HCHO	HCHO (ppm) en el producto	Clasificación de intensidad sensorial antes de frotar	Clasificación de intensidad sensorial tras frotar
Cápsulas control	3 veces/1,5 veces	20,3	7,1	14,4
Capsulas control	1,5 veces/1,5 veces	20,6	8,7	14,9
Capsulas control	0 veces/2 veces	13,8	6,7	10,4
Fragancia pura	0/0	0,9	7,5	8,9

25 Tal como se observará a partir de la tabla 3, citada anteriormente, el acondicionador de materiales textiles que contiene etilenurea a una concentración molar de 2 veces de formaldehído dio como resultado aproximadamente una reducción del 33% de la concentración de formaldehído en el acondicionador de materiales textiles cuando se compara con el que contiene combinaciones de urea/etileno de o bien 1,5 veces/1,5 veces o bien 3 veces/1,5 veces. Sin embargo, los datos sugerían que las cápsulas control que contenían etilenurea de 2 veces producían el

- 5 suavizante de materiales textiles con un beneficio sensorial mínimo con respecto a la fragancia pura tras el almacenamiento de 7 semanas a 43°C. Las microcápsulas que contenían la combinación de urea/etilenurea tuvieron prestaciones ventajosamente superiores a las cápsulas control que contenían etileno de 2 veces, a las intensidades tanto antes de frotar como tras frotar. Estos datos demostraron claramente que puede lograrse la concentración de formaldehído – prestaciones de estabilidad sensorial óptimas a partir de microcápsulas mediante la selección inteligente de combinaciones de urea/etilenurea como eliminador de formaldehído.

Ejemplo comparativo XVI

Soporte sólido con grupos de superficie de eliminación

- 10 Tras curar y mientras está caliente, se añadieron 40 g de Amberlite GT-73 (Rohm & Haas) a un lote de 560 g de microcápsulas de fragancia y se enfrió la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco con pH 5-6. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 300 ppm.

Ejemplo comparativo XVII

Polímero con grupos de extremo de eliminación

- 15 Tras curar un lote de 560 g de microcápsulas de fragancia y mientras todavía está caliente, se añadieron 30 g de bis-(4-aminobenzoato) de poli(1,4-butanodiol) (Sigma-Aldrich) y 10 g de agua y se enfrió la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco con pH 5-6. El análisis de formaldehído según la norma ASTM indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 750 ppm.

Ejemplo comparativo XVIII

- 20 **Funcionalización de grupos colgantes poliméricos**

Se sometieron a reflujo 500 g de Lupamin 9095 (poli(vinilamina)) y 40 g de carbonato de dietilo durante 5 horas. Entonces se evaporó la disolución hasta la sequedad a temperatura elevada. Con el enfriamiento se obtuvo una masa sólida que era equivalente a poli(propilenurea). Se disolvió este sólido en agua y se usó como en el ejemplo XIX. Alternativamente, la poli(propilenurea) se obtuvo sustituyendo urea por el carbonato de etilo.

- 25 **Ejemplo comparativo XIX**

Polímero con grupos colgantes de eliminación

- 30 Tras curar un lote de 560 g de microcápsulas de fragancia y mientras todavía está caliente, se añadieron 40 g de Lupamin 1595 (poli(vinilamina)) y se enfrió la mezcla. Con el enfriamiento se obtuvo una suspensión de color blanco con pH 5-8. El análisis de formaldehído según la norma ASTM D 5910-96 indica que los niveles de formaldehído en la suspensión son de 200 ppm.

Los eliminadores anteriores también pueden añadirse en varias fases en el procedimiento de fabricación de las cápsulas, en contraposición a la última etapa típica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un producto en microcápsulas con niveles reducidos de formaldehído, que comprende:
 - 5 a) proporcionar una suspensión acuosa de una pluralidad de microcápsulas que tienen una pared polimérica y un núcleo que comprende una fragancia, en las que la pared polimérica comprende un polímero de encapsulación que es una red reticulada de polímeros que comprende copolímero de melamina-formaldehído:acrilamida-ácido acrílico en la que la razón en moles está en el intervalo de desde 9:1 hasta 1:9 y en la que el polímero de encapsulación se cura a una temperatura superior a 110°C;
 - 10 b) proporcionar un exceso estequiométrico de eliminador de formaldehído seleccionado del grupo que consiste en compuestos de β-dicarbonilo, amidas, iminas, formadores de acetal, compuestos que contienen azufre, carbono activado, amonio, aminas orgánicas, un agente oxidante y mezclas;
 - c) mezclar las microcápsulas y el eliminador;
 - d) proporcionar un producto en microcápsulas con niveles reducidos de formaldehído.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de eliminador está presente desde una cantidad traza eficaz hasta 10 veces el exceso molar de la equivalencia molar del posible formaldehído presente en la suspensión.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la red reticulada de polímeros que contiene un material activo se cura a una temperatura superior a 180°C.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la red reticulada de polímeros que contiene un material activo se cura durante más de 1 hora.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la red reticulada de polímeros que contiene un material activo se cura durante más de 2 horas.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el pH de la suspensión es de desde 1 hasta 9.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el pH de la suspensión es de desde 2 hasta 8.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el pH de la suspensión es de desde 2 hasta 6.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el eliminador comprende una combinación de etilenurea y urea.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de β-dicarbonilo se selecciona del grupo que consiste en acetoacetamida, acetoacetato de etilo, N,N-dimetilacetamida, acetoacetona, 1,3-acetonadicarboxilato de dimetilo, ácido 1,3-acetonadicarboxílico, resorcinol, 1,3-ciclohexadiona, ácido barbitúrico, ácido salicílico, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona, 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona y una mezcla de los mismos.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de amida se selecciona del grupo que consiste en urea, etilenurea, propilurea, ε-caprolactama, glicourilo, hidantoína, 2-oxazolidinona, 2-pirrolidinona, uracilo, ácido barbitúrico, timina, ácido úrico, alantoína, 4,5-dihidroxi-etilenurea, monometilol-4-hidroxi-4-metoxi-5,5-dimetil-propilurea, poliamidas, nailon y mezclas de los mismos.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el compuesto de amida es etilenurea.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de amina se selecciona del grupo que consiste en poli(vinil)amina, arginina, lisina, proteínas que contienen lisina y asparaginas, hidrazinas, aminas aromáticas, diaminas aromáticas, derivados de ácido aminobenzoico, aminofenoles, melamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, benzoguanamina y mezclas de los mismos.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que las proteínas se seleccionan de caseína, gelatina, gluten, proteína de suero lácteo, proteína de soja, colágeno y mezclas de los mismos.
15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que las hidrazinas son 2,4-dinitrofenilhidrazina.
16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto que forma acetal se selecciona del grupo que consiste en dietilenglicol, sacáridos, polisacáridos y mezclas de los mismos.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que los sacáridos se seleccionan de glucosa, D-sorbitol, sacarosa, taninos/ácido tánico y mezclas de los mismos.

18. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el polisacárido se selecciona de pectina, almidón y mezclas de los mismos.
19. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en bisulfito, cisteína y mezclas de los mismos.
- 5 20. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en óxido de manganeso, peróxido de hidrógeno, hipoclorito, cloro, perácidos, oxígeno, ozono, dióxido de cloro, percarbonato de sodio, perborato de sodio, tetraacetiletildiamina, complejos de metales de transición, metaloporfirinas, peroxidasas y mezclas de los mismos.
- 10 21. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón en moles de copolímero de melamina-formaldehído:acrilamida-ácido acrílico está en el intervalo de desde 5:1 hasta 1:5.
22. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón en moles de copolímero de melamina-formaldehído:acrilamida-ácido acrílico está en el intervalo de desde 2:1 hasta 1:2.
23. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto en microcápsulas se recubre adicionalmente mediante un polímero catiónico.
- 15 24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que el polímero catiónico se selecciona de polisacáridos, almidón modificado catiónicamente y goma guar modificada catiónicamente, polisiloxanos, haluros de polidialil dimetil amonio, copolímeros de cloruro de polidialil dimetil amonio y vinilpirrolidona, acrilamidas, imidazoles, haluros de imidazolinio, haluros de imidazolio y mezclas.
- 20 25. Método según la reivindicación 24, en el que polímero catiónico se selecciona de un almidón modificado catiónicamente, goma guar modificada catiónicamente y mezclas de los mismos.
26. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero de encapsulación se cura a una temperatura superior a 120°C.