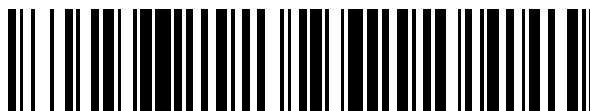


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 516**

51 Int. Cl.:

A61K 9/00 (2006.01)

C08G 12/26 (2006.01)

C08G 12/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011** **E 11738045 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014** **EP 2585042**

54 Título: **Microcápsulas sin formaldehído estables**

30 Prioridad:

25.06.2010 US 358741 P

25.06.2010 EP 10167348

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

22.07.2014

73 Titular/es:

FIRMENICH SA (100.0%)
1, route des Jeunes, P.O. Box 239
1211 Geneva 8, CH

72 Inventor/es:

BERTHIER, DAMIEN;
LEON, GÉRALDINE y
PARET, NICOLAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 478 516 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

Microcápsulas sin formaldehído estables

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, la misma se refiere a microcápsulas de núcleo-capa externa dispersables en agua esencialmente libres de formaldehído.

La presente invención también comprende las microcápsulas de núcleo-capa externa de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

Técnica antecedente

10 Las microcápsulas son un tipo de productos ampliamente conocidos, utilizados generalmente como un vehículo de una fase líquida.

Un tipo específico de dichas microcápsulas son las así llamadas microcápsulas de aminoplast que comprenden una pared externa obtenida haciendo reaccionar una poliamina (en general una melamina, es decir la 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) y un aldehído (casi siempre de hecho un formaldehído). Estas microcápsulas son muy útiles en el caso donde el núcleo líquido es un compuesto o composición volátil, semejante a los perfumes, puesto que ellas son capaces de romperse según ciertas condiciones liberando la sustancia volátil de una manera controlada.

15 Sin embargo las cápsulas, que son esencialmente a base de formaldehído, contienen siempre cantidades residuales del formaldehído libre debido a los precursores que no reaccionaron o a una descomposición lenta de los oligómeros termoendurecibles. Los oligómeros que están libres de formaldehído son deseables en nuestros días debido a problemas relacionados con la normativa, por lo tanto existe una necesidad en la industria de microcápsulas de núcleo-capa externa libres de formaldehído que posean un funcionamiento semejante a unas basadas en el formaldehído, que tengan el mejor funcionamiento en la estabilidad y el suministro del producto.

20 Algunos intentos para obtener las microcápsulas libres de formaldehído ya se han publicado en la técnica anterior. El más relevante para la presente invención se describe en el documento WO 2009/100553. Los sistemas descritos en este documento comprenden un oligómero de aminoplast obtenido haciendo reaccionar al menos una poliamina y "restos de metileno sustituidos" no definidos claramente que se ejemplifican por el hemi-acetal de los ésteres de glicoxal o por el 2,2-dimetoxi-etanal (DME) o el 2,2-difenoxi-etanal. En efecto, todas las cápsulas descritas concretamente se obtienen haciendo reaccionar la melamina (como una poliamina única) y el DME o el 2-hidroxi-2-metoxi-acetato de metilo como "restos de metileno sustituidos". Sin embargo los inventores encontraron que los funcionamientos y la estabilidad de tales cápsulas no son satisfactorios para una aplicación industrial, como se muestra adicionalmente de manera posterior en los ejemplos.

25 En relación al oligómero de la presente invención, es digno de mencionar el documento WO 07/135108. En dicho documento se describen las resinas obtenidas haciendo reaccionar una amina (por ejemplo melamina, urea y mezclas de las mismas) con un glicoxal monoacetal solamente (por ejemplo DME). Dichas resinas son productos químicos diferentes comparados con los oligómeros de la presente invención, por su estructura química y peso molecular y se utilizan en la fabricación de materiales ligneos y la aplicación de microcápsulas no se menciona ni sugiere.

30 Por lo tanto, permanece la necesidad de microcápsulas de núcleo-capa externa libres de formaldehído y que tengan funcionamientos superiores en estabilidad.

Descripción de la invención

40 Ahora los inventores han descubierto sorprendentemente un nuevo tipo de oligómeros libres de formaldehído que son particularmente adecuados para la preparación de microcápsulas de núcleo-capa externa, que contienen un núcleo de aceite y que tienen estabilidad superior comparados con las microcápsulas de núcleo-capa externa, libres de formaldehído de la técnica anterior de una constitución semejante.

45 Por lo tanto un primer objeto de la presente invención es una composición oligomérica que comprende el producto de la reacción de, o que es obtenible haciendo reaccionar conjuntamente:

1) un componente de poliamina en forma de melamina o de una mezcla de melamina y al menos un compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 ;

2) un componente de aldehído en forma de una mezcla de glicoxal, un 2,2-dialcoxi-etanal de C_{4-6} y opcionalmente un glicoxalato, la mezcla tiene una proporción molar de glicoxal/2,2-dialcoxi-etanal de C_{4-6} comprendida entre aproximadamente 1/1 y 10/1; y

50 3) un catalizador de ácido prótico.

El término "glioxal" se entiende que significa tanto la forma de di-aldehído libre (es decir OHC-CHO) como las formas hidratadas (por ejemplo $(\text{HO})_2\text{HC-CHO}$).

El término "glioxalato" se entiende que significa el ácido glioxálico o una sal alcalina de ácido glioxálico (tal como OHC-COONa u OHC-COOK) o una mezcla de los mismos. El término "glioxalato" también se entiende que significa tanto la forma del aldehído libre (es decir OHC-COOH) como la forma hidratada (por ejemplo $(\text{HO})_2\text{HC-COOH}$ o $(\text{HO})_2\text{HC-COONa}$).

Por razones de claridad, por la expresión "una composición oligomérica", o semejantes, se entiende el significado normal entendido por un experto en la técnica, es decir una mezcla de oligómeros, como producto de la reacción, u otros componentes opcionales. En la realización más simple de la invención, la realización opcional puede ser, como ejemplos no limitantes, el agua y/o el reactivo que no reaccionó del procedimiento (por ejemplo, el catalizador ácido). Por "oligómero" se entiende un compuesto que no es por sí mismo un macropolímero, como lo es una resina, sino más bien una molécula de tamaño pequeño que comprende entre aproximadamente 4 hasta 100, o aún preferentemente 30, unidades derivadas de los constituyentes monoméricos.

De acuerdo con una realización particular de la presente invención, los oligómeros de la invención poseen un peso molecular (PM) comprendido entre aproximadamente 200 g/mol y 2500 g/mol. En todavía otro aspecto de la invención, el PM está comprendido entre aproximadamente 220 g/mol y 1200 g/mol.

De acuerdo con cualquiera de las modalidadesrealizaciones anteriores de la presente invención, como el componente de poliamina es utilizada una mezcla de melamina y al menos un compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 . De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho compuesto es un compuesto de C_{1-2} que comprende dos grupos funcionales NH_2 . Por razones de claridad, por la expresión "compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 ", o semejantes, se entiende un compuesto de hidrocarburos de C_{1-4} que comprenden dos grupos funcionales de NH_2 y adicionalmente dicho compuesto puede comprender opcionalmente desde uno hasta tres átomos de nitrógeno y/o de oxígeno. En particular dicho compuesto es un compuesto de C_{1-2} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 y un grupo funcional de carbonilo o de 1,2,4-triazol. Los ejemplos no limitantes de dicho compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 (compuesto de diamino) pueden ser urea, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina y mezclas de las mismas.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, se pueden utilizar las mezclas con una proporción molar del compuesto de melamina/diamino comprendida entre aproximadamente 4/1 y 1/4, o aún comprendida entre aproximadamente 3,5/1 y 1/3,5, o alternativamente entre aproximadamente 2/1 y 1/3, o alternativamente entre aproximadamente 1,3/1 y 1/3. En el caso en donde el compuesto de diamino sea 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, alguien puede mencionar también una proporción molar de melamina/1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina comprendida entre aproximadamente 1,5/1 y 1/1,5.

Por razones de claridad, por la expresión "2,2-dialcoxietanal de C_{4-6} " se entiende un 2,2-dialcoxietanal que tiene en total desde 4 hasta 6 átomos de carbono. De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho 2,2-dialcoxietanal de C_{4-6} puede ser el 2,2-dimetoxi-etanal, 2,2-dietoxi-etanal y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho componente de aldehído tiene una proporción molar de glioxal/2,2-dialcoxi-etanal comprendida entre aproximadamente 3/1 y 7/1, o aún comprendida entre aproximadamente 2,2/1 y 6,5/1, o aún comprendida entre aproximadamente 1,4/1 y 6,5/1. Alguien puede mencionar también que en el caso en donde el compuesto de diamino es la urea, entonces dicho glioxal/2,2-dialcoxi-etanal puede estar comprendido ventajosamente entre aproximadamente 3/1 y 6,1/1. También se puede mencionar que en el caso en donde el compuesto diamino es la 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, entonces dicho glioxal/2,2-dialcoxi-etanal puede estar comprendido ventajosamente entre aproximadamente 1,4/1 y 2,2/1.

El componente de aldehído también puede incluir (como un constituyente opcional) un glioxalato. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, cuando está presente, dicho glioxalato está presente en cantidades tales que la relación molar del glioxal/glioxalato esté comprendida entre aproximadamente 4/1 y 1/1, o aún comprendida entre aproximadamente 3,5/1 y 2/1. De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho glioxalato está presente y dentro de las cantidades tales como las establecidas en la proporción mencionada anteriormente, en particular cuando el compuesto de diamino es la 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el citado componente de poliamina y el componente del aldehído se mezclan en una relación de tal modo que la proporción molar del grupo funcional de amina total/grupo funcional de aldehído libre total (también referido como $(\text{NH}_2)_{\text{tot}}/(\text{CHO})_{\text{tot}}$) está comprendida entre aproximadamente 2/1 y 1/2, o aún comprendida entre aproximadamente 1,5/1 y 1/1,5, o alternativamente entre aproximadamente 1,2/1 y 1/1,2. Para propósitos de claridad, una melamina se toma en cuenta para 3 grupos funcionales de amina y el compuesto de diamino, por ejemplo, la urea, para 2. De manera semejante los conteos del glioxal para los 2 grupos funcionales de aldehído libre y para el 2,2-dialcoxi-etanal de C_{4-6} o el glioxalato se toman en cuenta para 1 grupo funcional de aldehído libre.

- Como un experto en la técnica sabe y entiende, el ácido prótico es un catalizador o iniciador de la oligomerización y por lo tanto el ácido prótico puede reaccionar también con los otros componentes y llegar a ser, al menos parcialmente, una parte de los oligómeros formados. De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho catalizador de ácido prótico se selecciona entre los ácidos minerales, los ácidos mono o dicarboxílicos de C_{1-6} y las mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de tales ácidos son los ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico o clorhídrico, o los ácidos acético, fórmico, oxálico o glioxílico. Más específicamente, dicho catalizador ácido se selecciona entre el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido glioxílico y los ácidos nítricos y las mezclas de los mismos.
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la composición oligomérica se obtiene haciendo reaccionar los diversos componentes en agua y la composición oligomérica se obtiene por un procedimiento de una sola etapa en donde todos los reactivos se mezclan conjuntamente o por un procedimiento de etapas múltiples en el que los reactivos se hacen reaccionar conjuntamente de manera subsiguiente.
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el oligómero se obtiene por un procedimiento en donde la totalidad de los diversos componentes se hacen reaccionar conjuntamente en agua y el pH del medio de la reacción final está comprendido preferentemente entre 6 y 8.
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el oligómero es obtenido por un procedimiento de dos etapas. En una primera etapa, el componente de poliamina se hace reaccionar con el componente aldehído en un medio acuoso, a un pH básico. Luego, en una segunda etapa, se agrega al medio de la reacción el catalizador ácido, para que trabaje a un pH ácido.
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el pH de la primera etapa puede estar comprendido entre aproximadamente 7 y 10, o aún entre aproximadamente 8,5 y 9,5. En otro aspecto más de la invención, la temperatura de la reacción de la primera etapa puede estar comprendida entre aproximadamente 20 °C y 80 °C, o aún entre aproximadamente 40 °C y 80 °C.
- En otro aspecto más de la invención, dicha primera etapa puede llevarse a cabo durante aproximadamente 0,1 horas hasta aproximadamente 4 horas (tiempo de la reacción). Sin embargo, más específicamente, el tiempo de la reacción de la primera etapa depende de la temperatura de la reacción y de su pH y puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 4 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 80 °C y un pH entre aproximadamente 8 y aproximadamente 10. Alternativamente dicho tiempo de la reacción puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 horas hasta aproximadamente 2 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 80 °C y un pH entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9,5.
- El pH de la primera etapa puede establecerse típicamente por la adición al medio de la reacción de una cantidad adecuada de hidróxido de potasio o de hidróxido de sodio.
- De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el catalizador ácido es agregado a la mezcla de la reacción de la primera etapa en una cantidad suficiente para acidificar esta última. El pH de la segunda etapa puede estar comprendido entre aproximadamente 4,0 y 6, o aún entre aproximadamente 4,5 y 5,5. En todavía otro aspecto de la invención, la temperatura de la reacción de la primera etapa puede estar comprendida entre aproximadamente 40 °C y 100 °C, o aún entre aproximadamente 50 °C y 90 °C.
- En otro aspecto más de la invención, dicha segunda etapa puede llevarse a cabo durante aproximadamente 0,5 horas hasta aproximadamente 4 horas (tiempo de la reacción). Sin embargo, más específicamente, el tiempo de la reacción de la primera etapa depende de la temperatura de la reacción y de su pH y puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 2,5 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 80 °C y un pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 5,5. Alternativamente dicho tiempo de la reacción puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 horas hasta aproximadamente 4 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 80 °C y un pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 5,5.
- Como se puede apreciar, el resultado de tal procedimiento es una solución acuosa que comprende la composición oligomérica de la invención. Típicamente, la solución acuosa comprende entre aproximadamente el 30 % y el 70 % de la composición oligomérica (el contenido sólido), porcentaje que se expresa sobre una base de p/p con relación al peso total de la solución.
- Dicha solución acuosa puede utilizarse directamente para el procedimiento de preparación de las microcápsulas, como se describe posteriormente de manera adicional, o puede secarse para proporcionar la composición oligomérica.
- La composición oligomérica de la presente invención difiere, inter alia, de los oligómeros de la técnica anterior por el uso en su preparación del glioxal y en particular de una mezcla específica del glioxal y dialcoxietanal de C_{4-6} . Sin pretender que esté limitado por la teoría, se cree que el uso específico del componente de dicho aldehído proporciona oligómeros con grupos de aldehído libre o de OH libre (no disponibles cuando se utiliza por ejemplo

solamente un 2,2-dialcoxi-etanal, como el aldehído). Dichos grupos de OH libres se espera que permitan una mejor reticulación durante la formación de la capa externa de la microcápsula, traduciéndose en una estabilidad y funcionamiento mejorados de las microcápsulas de núcleo-capa externa obtenidas utilizando tales oligómeros, como se muestra de manera adicional en lo que sigue.

- 5 Por lo tanto, un segundo objeto de la presente invención es un procedimiento para obtener las microcápsulas anteriores utilizando la composición oligomérica. En otras palabras, un procedimiento para la preparación de una microcápsula de núcleo-capa externa, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

1) preparación de una dispersión de aceite en agua, en donde el tamaño de la gota está comprendido entre 1 y 600 μm y que comprende al menos una composición oligomérica según se definió anteriormente;

- 10 2) opcionalmente agregar a la dispersión un compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 ;

3) calentar la dispersión;

4) enfriar la dispersión; y

5) opcionalmente secar la dispersión final para obtener la microcápsula de núcleo-capa externa secada.

- 15 Para propósitos de claridad, por la expresión "microcápsula de núcleo-capa externa", o semejantes, en la presente invención se entiende que la cápsula tiene un tamaño en el intervalo de los micrómetros (por ejemplo, un diámetro promedio comprendido entre aproximadamente 1 y 600 μm) y comprende una capa externa o pared a base de oligómeros sólidos externos y una fase aceitosa continua interna encerrada por la capa externa. En otras palabras los cuerpos semejantes a los materiales coacervados o extrudidos (es decir las fases sólidas porosas que contienen las gotas de un líquido) no son parte de la invención. De acuerdo con una realización de la invención, el tamaño de
20 dichas microcápsulas y en consecuencia del tamaño de la gota en la etapa 1), está comprendido entre aproximadamente 5 y 200 μm .

La dispersión en la etapa 1) comprende al menos una composición oligomérica de la invención así como un aceite. Dicha dispersión, como se conoce bien en la técnica, también puede comprender como componentes opcionales al menos un poliol y/o al menos un estabilizador.

- 25 Por razones de claridad, por la expresión "dispersión", en la presente invención se entiende un sistema en el que las partículas se dispersan en una fase continua de una composición diferente e incluyen específicamente una suspensión o una emulsión.

- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 1 % y el 10 % de la composición oligomérica, porcentaje que está expresado sobre una base
30 p/p con relación al peso total de la dispersión. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 1 % y el 5 % de la composición oligomérica. En general la cantidad de la composición oligomérica presente en la dispersión también puede definirse como que está comprendida entre el 5 % y el 15 % de la composición oligomérica sobre una base de p/p con respecto al peso total del aceite agregado en la dispersión.

- De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende entre
35 aproximadamente el 10 % y el 50 % de aceite, porcentaje que está expresado sobre una base p/p con relación al peso total de la dispersión. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 20 % y el 40 % de aceite.

- Por "aceite" los inventores quieren decir aquí una fase orgánica que es un líquido a aproximadamente 20 °C y que
40 estará en el núcleo de las cápsulas de núcleo-capa externa. De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho aceite puede estar seleccionado entre un perfume, insecticida, substancia que contrarresta el mal olor, fungicida, repelente de insectos y mezclas de los mismos.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho aceite es un perfume. Dicho perfume puede estar en la forma de un ingrediente perfumante puro o de una composición perfumante.

- Por "composición perfumante" se entiende aquí el significado normal en la técnica, es decir una composición que
45 comprende varios ingredientes perfumantes y opcionalmente al menos un solvente adecuado y/o al menos un coadyuvante de perfumería.

- Por "ingrediente perfumante" o "co-ingrediente perfumante" se entiende aquí un compuesto, que se utiliza en una
50 preparación perfumante o una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras un co-ingrediente tal, que va a ser considerado que es un perfumante, debe reconocerse por un experto en la técnica como que es capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición y no solo porque tiene un olor.

La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso podría ser no exhaustiva, el experto será capaz de seleccionarlos con base en

su conocimiento general y de acuerdo al uso o aplicación propuesta y al efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como los alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurosos y aceites esenciales y los co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes están listados en cualquier caso en los textos de referencia tales como el libro por S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, EUA, o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de una naturaleza semejante, así como en la literatura abundante de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que los co-ingredientes también pueden ser compuestos que se sabe que liberan de una manera controlada varios tipos de compuestos perfumantes.

Por "solvente adecuado" los autores e la invención quieren decir un material que es prácticamente neutro desde un punto de vista de la perfumería, es decir que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes y generalmente no es miscible con el agua, es decir que posee una solubilidad en el agua por debajo del 10 %, o aún por debajo del 5 %. Cuando se dice solvente se trata en general de un solvente utilizado comúnmente en perfumería, tal como por ejemplo dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como aquellas conocidas por la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de éteres de glicol tales como aquellos conocidos por la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Por "coadyuvante para perfumería" los autores e la invención quieren decir un ingrediente capaz de impartir un beneficio agregado adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, una estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo del coadyuvante utilizados comúnmente en las bases de perfumería no puede ser exhaustiva, pero se tiene que mencionar que los ingredientes son bien conocidos por un experto en la técnica.

De acuerdo con una realización de la invención, la dispersión comprende también entre aproximadamente el 0 % y el 5 % de al menos un estabilizador, el porcentaje en peso está expresado sobre una base de p/p con relación al peso total de la dispersión. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 0 % y el 2 % de al menos un estabilizador. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 0 % y el 0,5 % de al menos un estabilizador. En el caso en donde el componente de aldehído comprende también un glioxalato y en particular cuando el componente de diamino es la 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, la dispersión comprende la cantidad del estabilizador que es del 0 % (ninguna adición del estabilizador).

Por razones de claridad, en el presente contexto por la expresión "estabilizador", o semejantes, se entiende el significado normal entendido por un experto en la técnica, es decir un compuesto que es capaz, o que se agrega para, estabilizar el sistema, por ejemplo para prevenir la agregación o aglomeración de las microcápsulas, por ejemplo en la aplicación o durante su preparación. El uso del estabilizador es un conocimiento estándar del experto en la técnica.

Para el propósito de la presente invención, el estabilizador puede ser un agente tensioactivo iónico o no iónico o un estabilizador coloidal. La naturaleza exacta de tales estabilizadores ya es bien conocida por un experto en la técnica. Como ejemplos no limitantes se pueden citar los siguientes estabilizadores: polímeros no iónicos tales como alcohol polivinílico, derivados de celulosa tales como la hidroxietil celulosa, óxido de polietileno, copolímeros de óxido de polietileno y óxido de polietileno o de polipropileno, copolímeros de acrilatos de alquilo y N-vinilpirrolidona; polímeros iónicos tales como los copolímeros de acrilamida y ácido acrílico (tal como Alcapsol® 144 de Ciba), por ejemplo los copolímeros de ácido/acrilamida producidos a partir de una mezcla monomérica de ácido acrílico y acrilamida en donde el contenido del ácido acrílico está en el intervalo desde el 30 hasta el 70 %, tensioactivo aniónico ácido (tal como sulfato de dodecilo de sodio), copolímeros acrílicos que llevan un grupo sulfonato (tal como el poli(estireno sulfonato) de sodio) y co-polímeros de éteres de vinilo y anhídrido maleico.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el material estabilizado es un agente tensioactivo iónico.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende también entre aproximadamente el 0 % y el 10 % de al menos un poliol, porcentaje que se expresa sobre una base de p/p con relación al peso total de la dispersión, o aún comprendida entre aproximadamente el 0 % y el 2 % de al menos un poliol. En todavía otro aspecto de la invención, cuando el compuesto de diamino es la urea, la cantidad puede estar comprendida entre aproximadamente el 0,1 % y el 2 % de al menos un poliol. En todavía otro aspecto de la invención, cuando el compuesto de diamino es la 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, la cantidad puede estar comprendida entre aproximadamente el 0 % y el 1,5 % o el 1 % de al menos un poliol.

Por razones de claridad, por la expresión "poliol", o semejante, se entiende el significado normal entendido por un experto en la técnica, es decir, un compuesto que comprende uno o más grupos funcionales de alcohol y es utilizado generalmente para ayudar a la reticulación/curado/deposición de la capa externa de la microcápsula. El uso del poliol es un conocimiento estándar del experto en la técnica.

El poliol puede seleccionarse de los polioles aromáticos, alifáticos y poliméricos. Como ejemplos no limitantes se pueden citar el poliol aromático, tal como el 3,5-dihidroxi tolueno, resorcinol, xilenol, bisfenol, polihidroxi naftaleno, polifenol obtenido por la degradación de la celulosa; poliol alifático tales como los ácidos húmicos, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano, pentaeritritol, sorbitol o derivados de azúcar y semejantes; los polioles poliméricos tales como las celulosas o los derivados de carboximetil celulosa tales como las sales alcalinas de la carboximetil celulosa (por ejemplo, en particular una sal de sodio semejante a Ambergum® 1221 (de HERCULES AQUALON)).

De acuerdo con una de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho poliol es un poliol polimérico alifático tal como un derivado de carboximetil éter celulosa (tal como, en particular, Ambergum® 1221) o un azúcar clorado tal como la sucralosa.

Las maneras típicas para formar las dispersiones de la etapa 1 se conocen por un experto en la técnica y también se describen en los ejemplos aquí posteriormente.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el pH de la dispersión se fija entre 4 y 8. En todavía otro aspecto de la invención, el pH de la dispersión está comprendido entre 4,0 y 7,0. La dispersión puede agitarse hasta 24000 rpm para dispersar el aceite en el agua (con un agitador mecánico, ultra Turrax o microondas).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión así obtenida puede mantenerse a temperatura ambiente o calentarse opcionalmente a una temperatura comprendida entre 30 °C y 70 °C. En todavía otro aspecto de la invención, la temperatura de la dispersión está comprendida entre 35 °C y 60 °C. Dicho calentamiento puede llevarse a cabo durante entre aproximadamente 0,5 horas y 6 horas. Más específicamente, el tiempo de calentamiento depende de la temperatura y el pH de dicha emulsión o dispersión y por ejemplo puede estar comprendido entre aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 2,5 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 35 °C y aproximadamente 60 °C y a un pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 8.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, puede ser posible agregar a la dispersión una cantidad apropiada de un compuesto de C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂ (compuestos de diamino) según se definió anteriormente. Se cree que la etapa ayuda al endurecimiento de la capa externa de la microcápsula. La etapa puede ser atractiva en particular cuando se utiliza un oligómero en el que la relación de NH₂_{tot}/CO_{tot} está cercana al mínimo del intervalo especificado anteriormente.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento de la invención, la etapa 2) es efectuada (es decir no es opcional). El compuesto C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂ (compuesto de diamino) puede ser la urea, la 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina y las mezclas de las mismas.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, en la etapa 2) allí se agrega una cantidad del compuesto de diamino comprendida entre aproximadamente el 5 % y el 100 %, o aún entre aproximadamente el 10 % y el 80 %, o alternativamente entre aproximadamente el 15 % y el 75 %, porcentajes que están expresados en una base de p/p con relación al peso total de la resina. Se entiende claramente por un experto en la técnica, que solamente parte de dicho compuesto de diamino se incorporará en la capa externa de la microcápsula.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, en la etapa 3) la dispersión se calienta a una temperatura comprendida entre 60 °C y 100 °C. En todavía otro aspecto de la invención, la temperatura de dicha emulsión de dispersión está comprendida entre 70 °C y 90 °C. Dicho tratamiento térmico puede llevarse a cabo durante entre aproximadamente 0,5 horas y 6 horas. Más específicamente, el tiempo de calentamiento depende de la temperatura y del pH de dicha emulsión o dispersión y por ejemplo puede estar comprendido entre aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 5 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 70 °C y aproximadamente 80 °C y un pH de entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 8.

La etapa 4) del procedimiento de la invención se entiende que detiene el proceso de endurecimiento de la capa externa de la microcápsula de núcleo-capa externa así obtenida y puede ser efectuada por cualquier procedimiento conocido. Típicamente, la dispersión puede enfriarse a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 10 ° y 30 °C, en general a temperatura ambiente.

Dicha etapa 4) puede incluir opcionalmente una neutralización de la dispersión así obtenida a un pH comprendido entre pH 6,5 y 7,5, por ejemplo agregando una cantidad apropiada de una base tal como el hidróxido de sodio.

Como se percibió anteriormente, el resultando de tal proceso es una dispersión (o suspensión) acuosa que comprende la microcápsula de núcleo-capa externa de la invención. Típicamente, la suspensión acuosa comprende entre el 10 % y el 50 % de las cápsulas, porcentaje que se expresa sobre una base p/p con relación al peso total de la suspensión. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, la suspensión acuosa comprende entre 20 % y 50 % de las cápsulas.

La suspensión acuosa puede utilizarse directamente como un ingrediente perfumante, en particular para aplicaciones que son a base de agua, por ejemplo un suavizante o un jabón líquido. Por lo tanto otro objeto de la presente invención es una suspensión acuosa que comprende las microcápsulas de la invención, por ejemplo una suspensión como se obtuvo directamente por el procedimiento de preparación de las microcápsulas. Dicha suspensión puede comprender además algunos coadyuvantes de la formulación, tales como el estabilizador o los agentes de control de la viscosidad, o aún biocidas o bactericidas.

Alternativamente, la suspensión obtenida por el procedimiento descrito anteriormente puede someterse a un secado, semejante al secado por rociado, para proporcionar las microcápsulas como tales, es decir en una forma pulverulenta. Se entiende que cualquier procedimiento estándar conocido por un experto en la técnica para efectuar tal secado también es aplicable.

Por las razones fijadas anteriormente, otro objeto de la presente invención es una composición de la materia como se obtuvo, o como es obtenible, por el procedimiento descrito anteriormente. Se entiende por el experto en la técnica que dicha composición de materia comprende las microcápsulas de núcleo-capa externa en la forma seca o como una suspensión en agua.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichas microcápsulas de núcleo-capa externa son aquellas obtenidas utilizando en el procedimiento de la invención una dispersión de aceite en agua en donde el aceite es un aceite de perfume y dicha dispersión comprende:

- al menos una composición oligomérica según se definió anteriormente;
- al menos un estabilizador, según se definió anteriormente;
- al menos un poliol, según se definió anteriormente; y
- agregar al menos un compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 , según se definió anteriormente (etapa 2 del procedimiento de la invención).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo-capa externa, la cantidad de núcleo del aceite típicamente es el 40 % y el 98 % del peso total de las microcápsulas (es decir el peso de la dispersión menos el peso del agua). En todavía otro aspecto de la invención, dicho núcleo del aceite da cuenta de entre el 70 % y el 95 %, o aún entre el 80 % y el 90 %, del peso total de las microcápsulas.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo-capa externa, la cantidad de la capa externa da cuenta típicamente de entre el 2 % y el 60 % del peso total de las cápsulas. En todavía otro aspecto de la invención, dicha capa externa a base de oligómeros da cuenta de entre el 5 % y el 30 %, o aún de entre el 10 % y el 20 %, del peso total de las microcápsulas.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo-capa externa, la cantidad de estabilizador está comprendida entre el 5 % y el 15 %, el porcentaje está expresado sobre una base de p/p con relación al peso total de la capa externa (es decir el contenido sólido de la microcápsula en una forma seca). En todavía otro aspecto de la invención, la cantidad del estabilizador está comprendida entre el 7 % y el 13 %, el porcentaje está expresado sobre una base de p/p con relación al peso total de la capa externa.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo-capa externa, la cantidad de poliol está comprendida entre el 1 % y el 5 %, porcentaje que está expresado sobre una base de p/p con relación al peso total de la capa externa. En todavía otro aspecto de la presente invención, la cantidad del poliol está comprendida entre el 1,5 % y el 3 %, el porcentaje está expresado en una base de p/p con relación al peso total de la capa externa.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo-capa externa, la cantidad del compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 está comprendida entre el 2 % y el 30 %, estando el porcentaje expresado sobre una base de p/p con relación al peso total de la capa externa. En todavía otro aspecto de la invención, la cantidad del compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 está comprendido entre el 5 % y el 20 %, estando el porcentaje expresado sobre una base de p/p con respecto al peso total de la capa externa.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo-capa externa, la cantidad de la composición oligomérica (en una forma seca, como está claro para un experto en la técnica) está comprendida entre el 50 % y el 95 %, porcentaje que está expresado sobre una base de p/p con relación al peso total de la capa externa. En todavía otro aspecto de la invención, la cantidad de los oligómeros está comprendida entre el 65 % y el 90 %, expresándose el porcentaje sobre una base de p/p con relación al peso total de la capa externa.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichas microcápsulas de núcleo-capa externa son aquellas obtenidas utilizando en el procedimiento de la invención una dispersión de aceite en agua en la

que el aceite es un aceite de perfume y que comprenden

- al menos una composición oligomérica según se definió anteriormente y que comprende un glioxalato;
- opcionalmente al menos un poliol, según se definió anteriormente;

5 y en la que se agrega durante el procedimiento también al menos un compuesto de C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales de NH_2 , según se definió anteriormente (etapa 2 del procedimiento de la invención), es decir un procedimiento que proporciona cápsulas de microcápsulas que comprenden glioxalato y que no comprenden un estabilizador.

10 Como se mencionó anteriormente, la invención se refiere al uso de una microcápsula de la invención como el ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades del olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende agregar a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de al menos una microcápsula de la invención. Por el "uso de una microcápsula de la invención" se tiene que entender aquí también el uso de cualquier composición que contiene una microcápsula de la invención y que puede ser empleada ventajosamente en la industria de la perfumería.

15 Las composiciones, que en efecto pueden ser empleadas ventajosamente como ingredientes perfumantes, también son un objeto de la presente invención.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición perfumante que comprende:

- i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de la invención, o una suspensión que contiene dicha microcápsula de la invención, según se definió anteriormente;
- 20 ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería líquido y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente al menos un coadyuvante de perfumería.

25 Por "vehículo de perfumería líquido" los inventores quieren decir aquí un material líquido que es prácticamente neutro desde un punto de vista de la perfumería, es decir que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes.

30 Como un vehículo de perfumería líquido se pueden citar, como ejemplos no limitantes, un sistema de emulsificación, es decir un solvente y un sistema tensioactivo, o un solvente utilizado comúnmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de los solventes utilizados comúnmente en la perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, alguien puede citar como solventes ejemplares no limitantes aquellos tales como el dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más comúnmente utilizados. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería, como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería adecuados, que aquellos especificados previamente, también pueden ser el etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como aquellas conocidas por la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres del éter de glicol tales como aquellos conocidos por la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

35 Por "base de perfumería" se entiende aquí una composición que comprende al menos un co-ingrediente perfumante, según se definió anteriormente. La expresión "coadyuvante de perfumería" es según se definió anteriormente.

40 Una composición de la invención que consiste en al menos una microcápsula de la invención y al menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la invención así como una composición perfumante que comprende al menos una microcápsula de la invención, al menos un vehículo de perfumería, al menos una base de perfumería y opcionalmente al menos un coadyuvante de perfumería.

45 Es útil mencionar aquí que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de una microcápsula de la invención, es importante para hacer posible que la persona que fabrica los perfumes prepare armonías, perfumes, que posean la tonalidad de olor de varios compuestos de la invención, creando así nuevas herramientas para este trabajo.

Además, las microcápsulas de núcleo-capa externa de la invención también pueden utilizarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir la perfumería fina o funcional, para impartir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que son agregadas las microcápsulas de la invención. En consecuencia, un producto de consumo, perfumante, que comprende:

- 50 i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de la invención, según se definió anteriormente; y
- ii) una base de perfumería;

es también un objeto de la presente invención.

Dicha perfumería fina o funcional puede ser un producto sólido o líquido. De acuerdo con una realización particular, se prefieren los productos líquidos.

Por razones de claridad, no se ha mencionado que, por "producto de consumo de perfumería" se entiende un producto de consumo que se espera que suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras es un producto de consumo perfumado para el consumidor. Por razones de claridad, se tiene que mencionar que, por "base de perfumería" los inventores quieren decir aquí un producto de consumo que es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera que suministre un olor agradable a la superficie a la que la misma es aplicada (por ejemplo la piel, el cabello, los tejidos, o las superficies de las casas). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como agentes benéficos opcionalmente adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo como un detergente o un refrescante ambiental y una cantidad olfativa efectiva de al menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes de la base de perfumería fina o funcional no justifican una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, el experto será capaz de seleccionarlos en base a su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Los ejemplos no limitantes de una base de perfumería fina o funcional, adecuada, pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto para el cuidado de las telas, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de las telas, un agente para dar frescura a las telas, un agua para las planchas, un papel, o un blanqueador; un producto para el cuidado corporal, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo un champú, una preparación colorante o una solución de pulverización para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo una crema desvanecedora o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo un jabón perfumado, una espuma, aceites o gel para el baño o la ducha, o un producto de higiene); un producto para el cuidado del medio ambiente, tal como un refrescante del medio ambiente o un refrescante del medio ambiente pulverizado "listo para su uso"; o un producto para el cuidado del hogar, tal como una toallita, un detergente para lavar los platos o un detergente para las superficies duras.

De acuerdo con una realización de la invención, la base de perfumería fina o funcional está en forma de un producto para el cuidado de una tela, del hogar, o del cabello, tal como un suavizante de las telas, un detergente o un champú.

Algunas de las bases del producto de consumo mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede ser necesario proteger a este último de la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulación o uniéndolo químicamente a otro producto químico que sea adecuado para liberar el ingrediente de la invención tras un estímulo externo adecuado, tal como una enzima, luz, calor o cambio del pH.

Las proporciones en las que los compuestos de acuerdo con la invención pueden incorporarse en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un intervalo amplio de valores. Estos valores son dependientes de la naturaleza del artículo que va a ser perfumado y del efecto organoléptico deseado así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con los co-ingredientes, disolventes, o aditivos perfumantes utilizados comúnmente en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden del 0,001 % hasta el 5 % en peso, o aún mayor, de los compuestos de la invención en base al peso de la composición dentro de la que los mismos son incorporados. Las concentraciones inferiores a éstas, tales como del orden del 0,01 % hasta el 3 % en peso, pueden utilizarse cuando estos compuestos se incorporan en los artículos perfumados, estando el porcentaje relacionado con el peso del artículo.

Una breve descripción de las figuras

En todas las figuras, el eje vertical representa la pérdida de peso en el porcentaje de la suspensión que contiene las microcápsulas y como se obtiene por el procedimiento de preparación de las últimas.

La Figura 1a/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 1-3 (composición oligomérica 1), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

La Figura 1b/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 4 y 5 (composición oligomérica), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

La Figura 2a/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 6 y 7 (composición oligomérica 3), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

- La Figura 2b/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de la microcápsula 9 (composición oligomérica 4), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 5 La Figura 3a/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 10 y 11 (composición oligomérica 5), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- La Figura 3b/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 12 a 14 (composición oligomérica 6), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 10 La Figura 4a/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 15 y 16 (composición oligomérica 7), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 15 La Figura 4b/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 17 (composición oligomérica 6), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- La Figura 5a/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 19 (composición oligomérica 8) y 20 (composición oligomérica 9), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 20 La Figura 5b/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 3 (composición oligomérica 1), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior) y la microcápsula comparativa 4 (oligómeros comparativos 5).
- La Figura 6a/10: análisis de TGA a 50 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 9 (composición oligomérica 4), frente a la microcápsula comparativa 1 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior, sin urea agregada en el procedimiento) y las microcápsulas comparativas 2 y 3 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior, con urea agregada en el procedimiento).
- 25 La Figura 6b/10: análisis de TGA a 280 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 20 (composición oligomérica 12) y las microcápsulas 21 (composición oligomérica 12), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, técnica anterior documento WO 2009/100553).
- 30 La Figura 7a/10: análisis de TGA a 280 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 21 (composición oligomérica 12) y las microcápsulas 22 (composición oligomérica 12), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, técnica anterior documento WO 2009/100553).
- La Figura 7b/10: análisis de TGA a 280 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 23 (composición oligomérica 12), las microcápsulas 24 (composición oligomérica 12, preparada a 70 °C) y las microcápsulas 24 (composición oligomérica 12, preparada a 80 °C), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 35 La Figura 8a/10: análisis de TGA a 280 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 23 (composición oligomérica 12), las microcápsulas 26 (composición oligomérica 12), las microcápsulas 27 (composición oligomérica 12), las microcápsulas 28 (composición oligomérica 12) y las microcápsulas 29 (composición oligomérica 12), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 40 La Figura 8b/10: análisis de TGA a 280 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 29 (composición oligomérica 12), las microcápsulas 30 (composición oligomérica 10), las microcápsulas 31 (composición oligomérica 11) y las microcápsulas 32 (composición oligomérica 6), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 45 La Figura 9a/10: análisis de TGA a 300 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 33 (composición oligomérica 13), las microcápsulas 34 (composición oligomérica 13), las microcápsulas 36 (composición oligomérica 13) y las microcápsulas 35 (composición oligomérica 13), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- 50 La Figura 9b/10: análisis de TGA a 300 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 34 (composición oligomérica 13) y las microcápsulas 37 (composición oligomérica 13), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).
- La Figura 10a/10: análisis de TGA a 300 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 36 (composición oligomérica 13), las microcápsulas 39 (composición oligomérica 13) y las microcápsulas 40

(composición oligomérica 13), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

La Figura 10b/10: análisis de TGA a 300 °C de una suspensión obtenida por la preparación de las microcápsulas 36 (composición oligomérica 13) y las microcápsulas 41 (composición oligomérica 14), frente a la microcápsula comparativa 5 (oligómeros comparativos 3, documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

Ejemplos

La descripción será descrita ahora en detalle adicional por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado usual en el arte, las temperaturas están indicadas en grados centígrados (°C).

TGA: el contenido sólido de las resinas se midió con un análisis termogravimétrico (Mettler-Toledo TGA/SDTA851[®]) equipado con una microbalanza (exactitud: 1 µg) y un horno Accurate que tiene un volumen interno de 35 ml, sometido a un flujo de nitrógeno constante de 20 ml/min. La resina (10 mg) se introduce en una bandeja de aluminio de 40 µl. La medición empezó desde 25 °C hasta 100 °C a 5 °C/minuto, se dejó a 100 °C durante 1 hora y finalmente a 200 °C a 10 °C/min. El contenido de los sólidos se determinó haciendo la relación entre el peso de la muestra (plato de la balanza) y el peso inicial en el crisol.

El funcionamiento de las cápsulas fue evaluado a 50 °C (Figuras 1a-6a) y a 280 °C (Figuras 6b-10b) o a 300 °C (Figuras 9a-10b) dentro de un analizador termogravimétrico semejante. La evaporación de perfume se midió como una función del tiempo. La dispersión de las microcápsulas (10 mg) se introdujo en una bandeja de alúmina de 70 µl. La medición a 50 °C empezó desde 25 °C hasta 50 °C a 5 °C/min y luego se dejó a 50 °C durante 4 h. La medición a 280 °C empezó desde 25 °C hasta 280 °C a 5 °C/min y luego se dejó a 280 °C durante 1 h y 5 minutos. La medición a 300 °C empezó desde 25 °C hasta 300 °C a 5 °C/min y luego se dejó a 300 °C durante 1 h. Una evaporación más lenta del aceite de perfume con un perfil a largo plazo estuvo relacionada con una cápsula más estable.

TOF-MS: el análisis de las composiciones de resina se llevó a cabo por cromatografía líquida, con un detector TOF-MS (TOF de alta resolución > 10000, *Agilent 1200 HPLC system Agilent G1969A MS TOF system* compuesto de una fuente multimodal APCI + ESI) compuesto de un aparato para el manejo del solvente binario (o la bomba G1312b) y de un automuestreador (g1329a). Este detector TOF puede analizar el producto que tiene un peso molecular de hasta 3000 g/mol. Los análisis se llevaron a cabo en una solución acuosa de ácido fórmico al 0,1 % en peso a TA sin columnas. Procedimiento estándar: premezcla con agua: ácido fórmico al 0,1 % (Biosolve n.º: 23244125 ULC/MSD lote 550361). HPLC: 0,5 ml/min, volumen de inyección: 1 µl con un muestreador de la placa con cavidades (sin columna), temperatura del termostato: 60 °C (+/- 0,1 °C). Una corrida modelo fue efectuada entre cada muestra.

MSD: electrorrociado en el modo multimodal (ESI) + APCI Pos LCMSD TOF alta resolución 3 ppm Fuente acuosa: Modo Positivo, Voltaje de carga 2000 V, V cap. 2500 V, Corona 4 µA, gas de secado N₂, 5 l/min a 325 °C, nebulizador a 206842,77 pascales (30 psig) a 200 °C. Fragmentador: 140 a 320 V. Intervalo de barrido: 103 a 3000, estándar en la línea para el ajuste de la masa.

SEC: las soluciones de resina (0,5 % en peso) se analizaron por cromatografía de exclusión por tamaño en ácido fórmico al 0,1 % en peso y una solución acuosa de acetato de amonio 0,05 M (fase móvil, pH = 4,70). Los análisis se llevaron a cabo a 30 °C con un flujo de 0,45 ml/min, utilizando una bomba de LC de ThermoFinnigan Surveyor y Automuestreador (20 µl inyectados). La columna utilizada fue suministrada por TOSHO BIOSCIENCE (TSKgel Super AW2500 DI de 6,0 mm, 15,0 cm de L, resina de polivinilo). Los pesos moleculares se midieron utilizando un detector de UV/VIS de ThermoFinnigan Surveyor y un detector del índice de refracción SpectraSystem RI-150 (35 °C). Los detectores fueron calibrados con un poli(etilenglicol) estándar de 106 hasta 1982 g/mol.

Materiales: 2,2-dialcoxiacetal (DME), oxalaldehído (glioxal, GY) y ácido 2-oxoacético (ácido glioxílico, AGY) se utilizaron como soluciones acuosas al 60 %, 40 % y 50 % p/p, respectivamente. La 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (Melamina, M), la urea y la 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina (guanazol, T, pureza = 88,6 %) se utilizaron como se recibieron. Ambergum® 1221 fue utilizado como una solución al 2 % p/p en agua. El Alcapsol 144 se disolvió en agua al 20 % p/p. El hidróxido de sodio (NaOH) se disolvió en agua al 30 % p/p. El ácido nítrico se utilizó como una solución al 30 % p/p en agua. El ácido fórmico (Aldrich, Suiza) se utilizó como se recibió.

Ejemplo 1

Preparación de los oligómeros de acuerdo con la invención

Composición oligomérica 1:

En un matraz de fondo redondo de 250 ml, 1,3,5-triazina-2,4,5-triamina (melamina, 28 g, 222 mmoles), urea (13,33 g, 222 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 38,5 g, 222 mmoles) y oxalaldehído (glioxal (GY), 64,4 g, 444 mmoles) se disolvieron en agua (11 g, 611 mmoles). El pH se ajustó con 0,51 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 8,89). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó el ácido

nítrico (23,56 g, 112 mmoles) para fijar el pH a 4,52. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,04). El contenido del sólido = 51 % en peso (medido por TGA). Pesos moleculares (PM) = 275 a 601 g/mol (medido por SEC).

Tabla 1: relación de los diversos materiales de partida

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	28,00	222	1	1/1		1/1
Urea	13,33	222	1			
DME	38,50	222	1		2/1	
GY	64,40	444	2			

5 Composición oligomérica 2:

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (melamina, 2,5 g, 19,9 mmoles), urea (3,6 g, 59,5 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 6,2 g, 35,7 mmoles) y oxalaldehído (GY, 10,4 g, 71,7 mmoles) se disolvió en agua (5 g, 277,8 mmoles). El pH se ajustó con 0,57 g y una solución de hidróxido de sodio acuosa al 30 % en peso (pH = 9,31). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, el ácido nítrico se agregó para fijar el pH a 4,60. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,73). Contenido de los sólidos = 49,2 % en peso (medido por TGA). PM = 320 hasta 600 g/mol (medido por SEC).

Tabla 2: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	2,5	19,9	1	1/3		1/1
Urea	3,6	59,5	3			
DME	6,2	35,7	1,8		2/1	
GY	10,4	71,7	3,61			

Composición oligomérica 3:

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se disolvieron melamina (5,0 g, 39,7 mmoles), urea (0,8 g, 13,1 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 5,1 g, 29,1 mmoles) y oxalaldehído (GY, 8,4 g, 58,1 mmoles) en agua (5 g, 277,8 mmoles). El pH se ajustó con 0,39 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,02). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico para fijar el pH a 4,40. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,72). El contenido de sólidos es del 50,5 % en peso (medido por TGA). PM = 305 hasta 586 g/mol (medido por SEC).

Tabla 3: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	5,0	39,7	1	1/0,33		1/1
Urea	0,8	13,1	0,33			
DME	5,1	29,1	0,73		2/1	
GY	8,4	58,1	1,46			

Composición oligomérica 4:

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se disolvieron melamina (6,0 g, 47,6 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 4,95 g, 28,5 mmoles) y oxalaldehído (GY, 8,3 g, 57,0 mmoles) en agua (5 g, 277,8 mmoles). El pH se ajustó con 0,39 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,02). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico para fijar el pH en 4,40. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4

h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,72). El contenido de sólidos es del 43,5 % en peso (medido por TGA). PM = 305 hasta 585 g/mol (medido por SEC).

Tabla 4: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	6,0	47,6	1	1/0		1/1
DME	4,95	28,5	0,6		2/1	
GY	8,3	57,0	1,2			

Composición oligomérica 5:

- 5 En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 28 g, 222 mmoles), urea (13,33 g, 222 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 38,5 g, 222 mmoles) y oxalaldehído (glioxal (GY), 64,4 g, 444 mmoles) en agua (11 g, 611 mmoles). El pH se ajustó con 2,03 g, de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH 8,89). La mezcla se calentó a 60 °C durante 10 minutos dando una suspensión blanca que llegó a ser más y más viscosa (pH = 7,15). Luego, se agregó ácido nítrico (19 g, 90 moles) para fijar el pH a
- 10 4,49. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,75). El contenido de sólidos es del 52,3 % en peso (medido por TGA). PM = 320 hasta 601 g/mol (medido por SEC).

Tabla 5: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	28,00	222	1	1/1		1/1
Urea	13,33	222	1			
DME	21,40	123,3	0,56		4/1	
GY	71,60	493,3	2,22			

Composición oligomérica 6:

- 15 En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 9,3 g, 74 mmoles), urea (13,33 g, 222 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 12,8 g, 74 mmoles) y oxalaldehído (glioxal (GY), 42,9 g, 296 mmoles) en agua (11 g, 611 mmoles). El pH se ajustó con 1,3 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,03). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (19,0 g, 90 mmoles) para fijar el pH en 4,48. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,57). El contenido de sólidos es del 49 % en peso (medido por TGA). PM = 320 hasta 601 g/mol
- 20 (medido por SEC).

Tabla 6: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	9,3	74	1	1/3		1/1
Urea	13,3	222	3			
DME	12,8	74	1		4/1	
GY	42,9	296	4			

Composición oligomérica 7:

- 25 En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 12,6 g, 100 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 5,8 g, 33,3 mmoles) y oxalaldehído (glioxal (GY), 19,4 g, 133,3 mmoles) en agua (11 g, 611 mmoles). El pH se ajustó con 1,16 g, de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,01). La mezcla se calentó a 60 °C durante 5 minutos para dar una suspensión blanca que llegó a ser

más y más viscosa. Luego, se agregó ácido nítrico (18,6 g, 89 mmoles) para fijar el pH en 0,67 seguido por 4,5 g de la solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 4,43). La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,10). El contenido de sólidos es del 41,4 % en peso (medido por TGA). PM = 334 hasta 615 g/mol (medido por SEC).

5

Tabla 7: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	12,6	100	1	1/0		1/1
DME	5,8	33,3	0,33		4/1	
GY	19,4	133,3	1,33			

Composición oligomérica 8:

En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 3,0 g, 23,8 mmoles), urea (4,3 g, 71,5 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 2,9 g, 16,5 mmoles) y oxalaldehído (glioxal (GY), 14,4 g, 99 mmoles) en agua (5 g). El pH se ajustó con 0,8 g, de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,45). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (1,2 g, 5,7 moles) para fijar el pH en 4,67. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,64). El contenido de sólidos = 46,7 % en peso (medido por TGA). PM = 305 hasta 601 g/mol (medido por SEC).

10

Tabla 8: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mmol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	3,0	23,8	1	1/3		1/1
Urea	4,3	71,5	3			
DME	2,9	16,5	0,69		6/1	
GY	14,4	99	4,16			

Composición oligomérica 9:

En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 3,0 g, 23,8 mmoles), urea (4,3 g, 71,5 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 1,8 g, 10,2 mmoles) y el oxalaldehído (glioxal (GY), 14,8 g, 102 mmoles) en agua (4,5 g). El pH se ajustó con 1,1 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,46). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (2,7 g) para fijar el pH en 4,49. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,75). El contenido de sólidos = 45,8 % en peso (medido por TGA). PM = 305 hasta 601 g/mol (medido por SEC).

20

Tabla 9: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mmol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	3,0	23,8	1	1/3		1/1
Urea	4,3	71,4	3			
DME	1,8	10,2	0,43		10/1	1/1
GY	14,8	102	4,3			

Composición oligomérica 10:

En un recipiente de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron melamina (0,93 g, 8,80 mmoles), urea (0,87 g, 14,00 mmoles), DME (0,63 g, 6,00 mmoles) y GY (1,40 g, 24,20 mmoles) en agua (10,00 g, 556,00 mmoles). El pH se ajustó con 0,28 g de hidróxido de sodio (pH = 9,40). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (0,92 g, 4,30 moles) para fijar el pH en 4,60. La resina puede utilizarse inmediatamente para

25

preparar las cápsulas.

Tabla 10: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	0,93	8,8	1	1/1,6		1/1
Urea	0,87	14,0	1,6			
DME	0,63	6,0	1		4/1	
GY	1,40	24,2	4			

Composición oligomérica 11:

- 5 En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron melamina (0,93 g, 8,80 mmoles), urea (1,09 g, 17,60 mmoles), DME (0,71 g, 6,80 mmoles) y GY (1,58 g, 27,30 mmoles) en agua (10,00 g, 556,00 mmoles). El pH se ajustó con 0,34 g, de hidróxido de sodio (pH = 9,45). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (0,91 g, 4,30 mmoles) para fijar el pH en 4,61. La resina puede utilizarse inmediatamente para preparar las cápsulas.

Tabla 11: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	0,93	8,8	1	1/2		1/1
Urea	1,09	17,6	2			
DME	0,71	6,8	1		4/1	
GY	1,58	27,3	4			

10 **Composición oligomérica 12:**

- 15 En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron melamina (4,67 g, 44,00 mmoles), urea (6,69 g, 108,00 mmoles), DME (4,02 g, 39 mmoles) y GY (8,97 g, 155 mmoles) en agua (5,50 g, 306,00 mmoles). El pH se ajustó con 2,23 g, de hidróxido de sodio (pH = 9,67). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (4,04 g, 19 mmoles) para fijar el pH en 4,62. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,65). El contenido de los sólidos es del 64 % (medido por TGA).

Tabla 12: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	4,67	44	1	1/2,45		1/1
Urea	6,69	108	2,45			
DME	4,02	39	1		4/1	
GY	8,97	155	4			

Composición oligomérica 13:

- 20 En un matraz de fondo redondo de 50 ml, se disolvieron melamina (1,10 g, 8,78 mmoles), DME (1,68 g, 9,69 mmoles), AGY (0,72 g, 4,85 mmoles) y GY (2,11 g, 14,54 mmoles) en agua (1,90 g, 105,60 mmoles). El pH se ajustó con 0,95 g de hidróxido de sodio (pH = 9,10). La mezcla se calentó a 45 °C durante 25 minutos. Luego, se agregó agua (8,35 g, 463,90 mmoles) y se agitó durante 5 minutos. Se agregó guanazol (0,98 g, 8,74 mmoles), previamente disuelto en agua (22,50 ml). La mezcla se utilizó inmediatamente para fabricar las cápsulas.

Tabla 13: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/T	Relación GY/DME/AGY	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	1,1	8,78	1	1/1		1/1
Guanazol	098	7,74	1			
DME	1,68	9,69	1,1		3/2/1	
GY	2,11	14,55	1,66			
AGY	0,72	4,85	0,55			

Composición oligomérica 14:

En un matraz de fondo redondo de 50 ml, se disolvieron melamina (1,10 g, 8,78 mmoles), DME (1,68 g, 9,69 mmoles), AGY (0,72 g, 4,85 mmoles) y GY (2,11 g, 14,54 mmoles) en agua (1,9 g, 105,60 mmoles). El pH se ajustó con 0,95 g, de hidróxido de sodio (pH = 9,10). La mezcla se calentó a 45 °C durante 25 minutos. Luego, se agregó agua (8,35 g, 463,90 mmoles) y se agitó durante 5 minutos. Se agregó guanazol (1,47 g, 13,08 mmoles), disuelto en agua (32,50 ml). La mezcla se utilizó inmediatamente para fabricar las cápsulas.

Tabla 14: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/T	Relación GY/DME/AGY	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	1,1	8,78	1	1/1,5		1,2/1
Guanazol	098	7,74	1			
DME	1,68	9,69	1,1		3/2/1	
GY	2,11	14,55	1,66			
AGY	0,72	4,85	0,55			

Ejemplo 2**Preparación de oligómeros comparativos, fuera del alcance de la presente invención****Oligómeros comparativos 1:**

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se disolvieron urea (5,0 g, 83,0 mmoles), 2,2-dimetoxoacetaldehído (DME, 5,8 g, 33,3 mmoles) y oxalaldehído (GY, 9,7 g, 66,6 mmoles) en agua (4 g, 222 mmoles). El pH se ajustó con 0,39 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,02). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico para fijar el pH en 4,40. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,72). El contenido de sólidos es del 48,2 % en peso (medido por TGA). PM = 334 hasta 601 g/mol (medido por SEC).

Tabla 1: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Urea	5,0	83,0	1	0/1		1/1
DME	5,8	33,3	0,4		2/1	
GY	9,7	66,6	0,4			

Oligómeros comparativos 2:

En un matraz de fondo redondo de 25 ml, se disolvieron urea (8,0 g, 133 mmoles), 2,2-dimetoxoacetaldehído (DME, 5,1 g, 29,6 mmoles) y oxalaldehído (glyoxal, (GY), 17,1 g, 118,4 mmoles) en agua (4 g, 222 mmoles). El pH se ajustó

con 5,33 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,05). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico para fijar el pH en 4,65. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,73). El contenido de sólidos es en % en peso (medido por TGA). PM = 349 hasta 630 g/mol (medido por SEC).

5

Tabla 2: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Urea	8	133	1	0/1		1/1
DME	5,1	29,6	0,22		4/1	
GY	17,1	118,4	0,89			

Oligómeros comparativos 3: de acuerdo con el documento WO 2009/100553 de la técnica anterior

10

En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 11,2 g, 89 mmoles) y 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 30,8 g, 178 mmoles) en agua (3,7 g, 205 mmoles). El pH se ajustó con 0,27 g, de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,53). La mezcla se calentó a 60 °C durante 2 h para dar una solución. Luego, se agregó el ácido fórmico (1,02 g, 22 mmoles) para fijar el pH en 4,50. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,23). PM = 350 g/mol (medido por SEC).

Tabla 3: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	11,2	89	1	3/2
DME	30,8	178	2	

Oligómeros comparativos 4:

15

En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 2,8 g, 22,2 mmoles), urea (4,0 g, 66,6 mmoles) y oxalaldehído (glioxal (GY), 14,5 g, 100 mmoles) en agua (4 g, 205 mmoles). El pH se ajustó con 1,78 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,06). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (0,55 g, 2,6 mmoles) para fijar el pH en 4,67. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,89). PM = 305 hasta 601 g/mol (medido por SEC).

20

Tabla 4: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación NH ₂ tot/CHO _{tot}
Melamina	2,8	22,2	1	1/3	1/1
Urea	4,0	66,6	3		
GY	14,5	100,0	4,5		

Oligómeros comparativos 5:

25

En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron 1,3,5-triazol-2,4,6-triamina (melamina, 5,0 g, 39,7 mmoles), urea (2,4 g, 39,6 mmoles), 2,2-dimetoxiacetaldehído (DME, 22,9 g, 132 mmoles) y oxalaldehído (glioxal (GY), 4,8 g, 33,1 mmoles) en agua (4 g). El pH se ajustó con 0,83 g, de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso (pH = 9,24). La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos. Luego, se agregó ácido nítrico (1,91 g, 30,3 moles) para fijar el pH en 4,56. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,95). Contenido de los sólidos = 47,9 % (medido por TGA). PM = 320 hasta 601 g/mol (medido por SEC).

30

Tabla 5: relación de las diversas materias primas

Compuesto	m (g)	n (mol)	eq.	Relación M/T	Relación GY/DME	Relación NH ₂ _{tot} /CHO _{tot}
Melamina	5,0	39,7	1	1/1		1/1
Urea	2,4	39,6	1			
DME	22,9	132,0	4		1/4	
GY	4,8	33,1	1			

Ejemplo 3**Preparación de las microcápsulas de núcleo-capa externa de acuerdo con la invención****Microcápsulas 1:**

- 5 En un reactor de 200 ml, se disolvieron las soluciones del poliol (Ambergum® 1221, 15,0 g, al 2 % en peso en agua) y la composición oligomérica 1 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (4,5 g) en agua (30,0 g) y se agitaron durante 30 minutos a TA (pH = 4,55). El aceite de perfume (20,0 g, véase la Tabla posterior) se agregó y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con un dispositivo ultra turrax a 24000 ppm durante 2 minutos. Se introdujo una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, al 20 % en peso de agua, 0,4 g, pH = 4,73). La mezcla de la reacción se calentó a 40 °C durante 1 h, luego a 60 °C durante 2 h y finalmente a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 4,79) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en peso en agua, 0,24 g, pH = 6,37).

Tabla: composición del aceite de perfume

Materia prima	Cantidad (g)
Romascone®	4,0
Verdox®	4,0
Dorisyl®	4,0
Lilial®	4,0
Salicilato de hexilo	4,0

Tabla 1: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,43
2. Composición oligomérica 1 (al 51 % p/p en agua)	4,50	3,27
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Perfume	20,00	28,53
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,24	0,09
Total	70,14	100

15 Microcápsulas 2:

- 20 En un reactor de 200 ml, se disolvieron las soluciones de Ambergum® 1221 (15,0 g, al 2 % en peso en agua) y la composición oligomérica 1 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (4,5 g) en agua (30,0 g) y se agitaron durante 30 minutos a TA (pH = 4,53). El aceite de perfume (20,0 g, Tabla 2) se agregó y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con un dispositivo ultra turrax a 24000 ppm durante 2 minutos. Se introdujo una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, al 20 % en peso de agua, 0,4 g, pH = 4,72). La mezcla de la reacción se calentó a 40 °C durante 1 h y a 60 °C durante 1 h. Una solución de urea (al 50 % en peso, 1,0 g) se introdujo y la

mezcla de la reacción se agitó a 60 °C durante 1 h. Finalmente, la mezcla se calentó a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 4,87) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en peso en agua, 0,23 g, pH = 6,75).

Tabla 2: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 1 (al 51 % p/p en agua)	4,50	3,22
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,12
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	1,00	0,70
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,23	0,10
Total	71,13	100

5 Microcápsulas 3:

En un reactor de 200 ml, se disolvieron las soluciones de Ambergum® 1221 (30,0 g, al 2 % en peso en agua) y la composición oligomérica 1 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (9,0 g) en agua (60,0 g) y se agitó durante 30 minutos a TA (pH = 4,65). El aceite de perfume (40,0 g, Tabla 11) se agregó y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con un dispositivo ultra turrax a 24000 ppm durante 2 minutos. Se introdujo una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, al 20 % en peso de agua, 0,8 g, pH = 4,58). La mezcla de la reacción se calentó a 40 °C durante 1 h y a 60 °C durante 1 h. Una solución de urea (al 50 % en peso en agua, 4,0 g) se introdujo a 60 °C y la mezcla de la reacción se agitó durante 1 h. Finalmente la mezcla se calienta a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 4,76) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en peso en agua, 0,47 g, pH = 6,45).

Tabla 3: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,42
2. Composición oligomérica 1 (al 51 % p/p en agua)	9,00	3,18
3. Agua desmineralizada	60,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	40,00	27,72
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,80	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	4,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,47	0,11
Total	144,27	100

Microcápsulas 4:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 2, utilizando la composición oligomérica 2.

Tabla 4: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 2 (al 49,2 % p/p en agua)	4,50	3,21

3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,99
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	1,00	0,70
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,15	0,06
Total	71,45	100

Microcápsulas 5:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 2.

Tabla 5: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 2 (al 49,2 % p/p en agua)	4,50	3,07
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Nueva mezcla	20,00	27,69
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,38
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,19	0,08
Total	72,09	100

Microcápsulas 6:

- 5 Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 2, utilizando la composición oligomérica 3.

Tabla 6: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 3 (al 50,5 % p/p en agua)	4,50	3,20
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,13
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	1,00	0,70
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,19	0,08
Total	71,09	100

Microcápsulas 7:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 3.

Tabla 7: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,41
2. Composición oligomérica 3 (al 50,5 % p/p en agua)	4,50	3,14
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,60
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,38
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,17	0,07
Total	72,47	100

Microcápsulas 8:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 1, utilizando la composición oligomérica 4.

Tabla 8: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 4 (al 43,5 % p/p en agua)	4,50	2,78
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,37
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,19	0,08
Total	70,49	100

5 **Microcápsulas 9:**

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 4.

Tabla 9: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 4 (al 43,5 % p/p en agua)	4,50	2,71
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,71
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,23	0,09
Total	72,13	100

Microcápsulas 10:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 2, utilizando la composición oligomérica 5.

Tabla 10: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 5 (al 52,3% p/p en agua)	4,50	3,31
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,10
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	1,00	0,70
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,28	0,12
Total	71,18	100

Microcápsulas 11:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 5.

Tabla 11: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 5 (al 52,3 % p/p en agua)	4,50	3,26
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,69
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,38
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,33	0,14
Total	72,23	100

5 **Microcápsulas 12:**

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 1, utilizando la composición oligomérica 6.

Tabla 12: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,43
2. Composición oligomérica 6 (al 49 % p/p en agua)	4,50	3,15
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,53
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,21	0,09
7. Total	70,11	100

Microcápsulas 13:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 2, utilizando la composición oligomérica 6.

Tabla 13: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 6 (al 49 % p/p en agua)	4,50	3,10
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,12
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	1,00	0,70
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,30	0,10
Total	71,20	100

Microcápsulas 14:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 6.

Tabla 14: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 6 (al 49 % p/p en agua)	4,50	3,06
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,72
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,19	0,08
Total	72,09	100

5 **Microcápsulas 15:**

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 2, utilizando la composición oligomérica 7.

Tabla 15: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 7 (al 41,4 % p/p en agua)	4,50	2,61
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,12
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	1,00	0,70
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,42	0,18
Total	71,32	100

Microcápsulas 16:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 7.

Tabla 16: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 7 (al 41,4 % p/p en agua)	4,50	2,58
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,72
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,34	0,14
Total	72,24	100

Microcápsulas 17

- 5 En un reactor de 200 ml, las soluciones de Ambergum® 1221 (15,0 g, al 2 % en peso en agua) y la composición oligomérica 6 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (4,5 g) se disolvieron en agua (30,0 g) y se agitaron durante 30 minutos a temperatura ambiente (pH = 4,49). Se agregó el aceite de perfume (20,0 g, Tabla 11) y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con un aparato ultra turrax a 24000 rpm durante 2 minutos. Se introdujo una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol 144, al 20 % en peso en agua, 0,4 g, pH = 4,52). La
- 10 mezcla de la reacción se calentó a 40 °C durante 1 h y a 60 °C durante 1 h. Se introdujo una solución de 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina (al 50 % en peso en agua, 2,0 g, > 98 %, proveedor: Alfa Aesar) a 60 °C y la mezcla de la reacción se agitó durante 1 h. Finalmente, la mezcla se calentó a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,02) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en peso en agua, 0,28 g, pH = 7,06).

- 15 Tabla 17: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 6 (al 49 % p/p en agua)	4,50	3,06
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,72
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,27	0,08
Total	72,17	100

Microcápsulas 18:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 8.

Tabla 18: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 8 (al 46,7 % p/p en agua)	4,50	3,06

3. Agua desmineralizada	30,00	41,60
4. Aceite de perfume	20,00	27,73
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,22	0,09
Total	72,12	100

Microcápsulas 19:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando la composición oligomérica 9.

Tabla 19: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 9 (al 45,8 % p/p en agua)	4,50	2,58
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,73
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,19	0,09
Total	72,09	100

Microcápsulas 20:

- 5 En un reactor de 200 ml, se disolvieron las soluciones del poliol (Ambergum® 1221, 15,0 g, al 2 % en peso en agua) y la composición oligomérica 12 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (4,5 g) en agua (30,0 g) y se agitaron durante 30 minutos a temperatura ambiente (pH = 5,17). El aceite de perfume (20,0 g, Tabla 11) se agregó y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con un dispositivo ultra turrax a 24000 ppm durante 2 minutos. Se introdujo una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, al 20 % en agua, 0,4 g, pH = 5,27). La mezcla de la reacción se calentó a 40 °C durante 1 h y a 60 °C durante 1 h. Se introdujo una solución de urea (al 50 % en agua, 2,0 g) a 60 °C y la mezcla de la reacción se agitó durante 1 h. Finalmente, la mezcla se calentó a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,31) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en agua, 0,30 g, pH = 7,60).

Tabla 20: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Composición oligomérica 12 (al 64 % p/p en agua)	3,40	3,11
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,13
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % p/p en agua)	2,00	1,41
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,30	0,13
Total	70,14	100

Microcápsulas 21:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 20 con el 6,28 % de la composición oligomérica 12.

Tabla 21: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,39
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,9 % p/p en agua)	18,37	6,28
3. Agua desmineralizada	20,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,13
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	1,31
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,30	0,10
Total	76,03	100

- 5 Las microcápsulas 21 se prepararon con el 6,28 % de la composición oligomérica 12 comparado con las microcápsulas 20 preparadas con el 3,11 % de la composición oligomérica 12. La concentración más elevada de la resina mejoró la estabilidad de las cápsulas. La estabilidad de las microcápsulas 20 y 21 se mejoró comparada con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 6b/10).

Microcápsulas 22:

- 10 Las microcápsulas se prepararon como se describió para la microcápsula 21 con guanazol para reemplazar la urea.

Tabla 22: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,39
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,9 % p/p en agua)	18,67	6,27
3. Agua desmineralizada	20,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,13
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Guanazol (al 50 % p/p en agua)	2,00	1,31
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,35	0,10
Total	76,42	100

Las microcápsulas 21 se recubrieron con urea en comparación con las microcápsulas 22 recubiertas con guanazol. El guanazol incrementó la estabilidad de las cápsulas. La estabilidad de las microcápsulas 21 y 22 se mejoró comparada con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 7a/10).

Microcápsulas 23:

- 15 En un reactor de 200 ml, las soluciones de poliol (Ambergum® 1221, 30,0 g, al 2 % en agua), con 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina (2 g) y composición oligomérica 12 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (18,25 g, al 25 % en agua) se agitaron (pH = 5,42). El aceite de perfume (20,0 g) se agregó y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con un dispositivo ultra turrax a 24000 ppm durante 2 minutos. La mezcla se calentó a 60 °C durante 6 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 4,94) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en agua, 0,42 g, pH = 6,53).
- 20

Tabla 23: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,84
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,2 % p/p en agua)	18,85	6,67
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	2,49
4. Aceite de perfume	20,00	28,05
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,42	0,21
Total	71,27	100

Microcápsulas 24:

Las microcápsulas se prepararon como se describió para la microcápsula 23 a 70 °C.

Tabla 24: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,84
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,2 % en agua)	18,85	6,67
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	2,49
4. Aceite de perfume	20,00	28,05
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,42	0,21
Total	71,27	100

5 **Microcápsulas 25:**

Las microcápsulas se prepararon como se describió para la microcápsula 23 a 80 °C.

Tabla 25: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,84
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,2 % en agua)	18,85	6,67
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	2,00	2,49
4. Aceite de perfume	20,00	28,05
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,42	0,21
Total	71,27	100

10 Las microcápsulas 23 se prepararon a 60 °C durante 6 h, mientras que las microcápsulas 24 y 25 se prepararon a 70 °C y 80 °C, respectivamente, durante 6 h. La temperatura más elevada de la polimerización proporcionó microcápsulas más estables. La estabilidad de las microcápsulas 23, 24 y 25 se mejoró comparando con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 7b/10).

Microcápsulas 26:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 23 con el 1,88 % p/p de guanazol.

Tabla 26: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,84
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,2 % en agua)	18,85	6,67
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	1,50	1,88
4. Aceite de perfume	20,00	28,24
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,44	0,19
Total	70,81	100

Microcápsulas 27:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 23 con el 1,26 % p/p de guanazol.

Tabla 27: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,85
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,2 % en agua)	18,85	6,67
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	1,00	1,26
4. Aceite de perfume	20,00	28,24
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,38	0,16
Total	70,21	100

5 **Microcápsulas 28:**

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 23 con el 1,63 % p/p de guanazol.

Tabla 28: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,85
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,2 % en agua)	18,85	6,67
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	1,30	1,63
4. Aceite de perfume	20,00	28,39
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,35	0,15
Total	70,45	100

Microcápsulas 29:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 23 con 1,76 % p/p de guanazol.

10

Tabla 29: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,85
2. Composición oligomérica 12 (a ~ 25,2 % en agua)	18,85	6,67
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	1,40	1,76

4. Aceite de perfume	20,00	28,31
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,40	0,17
Total	70,65	100

Las microcápsulas 23 se recubrieron con el 2,49 % de guanazol comparado con las microcápsulas 26, 27, 28 y 29, recubiertas con el 1,88 %, el 1,26 %, el 1,63 % y el 1,76 % de guanazol, respectivamente. La concentración arriba del 1,76 % es óptima. La estabilidad de las microcápsulas 23, 26, 27, 28 y 29 se mejoró en comparación con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 8a/10).

5 Microcápsulas 30:

Las microcápsulas se prepararon como se describió para la microcápsula 29, utilizando la composición oligomérica 10.

Tabla 30: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,86
2. Composición oligomérica 10 (a ~ 23,5 % en agua)	18,31	6,15
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	1,40	1,77
4. Aceite de perfume	20,00	28,55
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,35	0,15
Total	70,06	100

Microcápsulas 31:

- 10 Las microcápsulas se prepararon como se describió para la microcápsula 29, utilizando la composición oligomérica 11.

Tabla 31: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,87
2. Composición oligomérica 11 (a ~ 25 % en agua)	17,26	6,24
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	1,40	1,80
4. Aceite de perfume	20,00	28,94
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,45	0,20
Total	69,11	100

Microcápsulas 32:

- 15 Las microcápsulas se prepararon como se describió para la microcápsula 29, utilizando la composición oligomérica 6.

Tabla 32: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	40,46	0,83
2. Composición oligomérica 6 (a ~ 27,2 % en agua)	27,24	7,63
3. Guanazol (al 50 % en peso p/p en agua)	1,89	1,75

4. Aceite de perfume	27,00	27,82
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,47	0,15
Total	97,06	100

Las microcápsulas 29 se prepararon con la composición oligomérica 12, que tiene una proporción molar de melamina/urea de 1/2,45 comparada con las microcápsulas 30 (1/1,6), 31 (1/2) y 32 (1/3). La proporción molar abajo de 4,5 proporcionó microcápsulas más estables. La estabilidad de las microcápsulas 29, 30, 31 y 32 se mejoró comparada con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 8b/10).

5 Microcápsulas 33:

En un reactor de 200 ml, se disolvió una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, al 20 % en agua, 3,5 g, pH = 5,75) en agua (6,50 g) en la composición oligomérica 13 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (40,29 g). Se agregó el aceite de perfume (21,00 g) y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con el aparato ultra turrax a 20000 rpm durante 2 minutos. El pH se ajustó a 5,43 con ácido fórmico (0,18 g). La mezcla de la reacción se agitó a 300 rpm y se calentó a 45 °C durante 1,5 h, luego a 60 °C durante 1,5 h y finalmente a 75 °C durante 2 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,40) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (0,43 g, pH = 7,16).

Tabla 33: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	3,50	0,97
2. Agua desmineralizada	6,50	Hasta 100
3. Composición oligomérica 13 (al 10,66 % en agua)	40,29	5,97
4. Aceite de perfume	21,00	29,21
5. Ácido fórmico	0,18	0,25
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,43	0,18
Total	71,90	100

Microcápsulas 34:

En un reactor de 200 ml, se disolvió una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, 3,50 g, pH = 5,75) en agua (6,50 g) en la composición oligomérica 13 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (40,29 g). Se agregó el aceite de perfume (21,00 g) y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con el aparato ultra turrax a 20000 rpm durante 2 minutos. El pH se ajustó a 5,42 con ácido fórmico (0,20 g). La mezcla de la reacción se agitó a 300 rpm y se calentó a 45 °C durante 1 h, luego a 60 °C durante 1 h y finalmente a 80 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,45) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (0,23 g, pH = 6,82).

Tabla 34: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	3,50	0,99
2. Agua desmineralizada	6,50	Hasta 100
3. Composición oligomérica 13 (al 10,66 % en agua)	40,29	6,07
4. Aceite de perfume	21,00	29,70
5. Ácido fórmico	0,20	0,28
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,23	0,10
Total	70,70	100

Microcápsulas 35:

En un reactor de 200 ml, se disolvió una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, 3,5 g, pH = 5,75) en agua

(6,50 g) en la composición oligomérica 13 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (40,29 g). Se agregó el aceite de perfume (21,0 g) y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con el aparato ultra turrax a 20000 rpm durante 2 minutos. El pH se ajustó a 5,42 con ácido fórmico (0,17 g). La mezcla de la reacción se agita a 300 rpm y se calentó a 55 °C durante 3 h luego a 75 °C durante 2 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,58) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en agua, 0,61 g, pH = 6,94).

Tabla 35: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	3,50	0,97
2. Agua desmineralizada	6,50	Hasta 100
3. Composición oligomérica 13 (al 10,66 % en agua)	40,29	5,96
4. Aceite de perfume	21,00	29,13
5. Ácido fórmico	0,17	0,24
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,61	0,25
Total	72,10	100

Las microcápsulas 33 se prepararon con la composición oligomérica 13 a 45 °C durante 1,5 h, 60 °C durante 1,5 h y finalmente a 75 °C durante 2 h, comparadas con las microcápsulas 34, preparadas a 45 °C durante 1 h, 60 °C durante 1 h y 80 °C durante 3 h y con las microcápsulas 35, preparadas a 55 °C durante 3 h y a 75 °C durante 2 h. La estabilidad de las microcápsulas 33, 34 y 35 se mejoró comparada con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 9a/10).

Microcápsulas 36:

En un reactor de 200 ml, se diluyó la composición oligomérica 13, como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (40,29 g) con agua (10,00 g) y se agregó el aceite de perfume (21,00 g). La mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con el aparato ultra turrax a 20000 rpm durante 2 minutos. El pH se ajustó a 5,40 con ácido fórmico (0,24 g). La mezcla de la reacción se agitó a 300 rpm y se calentó a 45 °C durante 1 h luego a 60 °C durante 1 h y finalmente a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfría gradualmente (pH = 5,50) y se neutraliza con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en agua, 0,2 g, pH = 6,67).

Tabla 36: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Composición oligomérica 13 (al 10,66 % en agua)	40,29	5,99
2. Agua desmineralizada	10,00	Hasta 100
3. Aceite de perfume	21,00	29,28
4. Ácido fórmico	0,24	0,33
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,20	0,12
Total	71,73	100

Microcápsulas 37:

En un reactor de 200 ml, se disolvió una solución del estabilizador coloidal (Alcapsol® 144, 7,00 g, pH = 5,75) en agua (3,00 g) en la composición oligomérica 13 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (40,29 g). Se agregó el aceite de perfume (21,00 g) y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con el aparato ultra turrax a 20000 rpm durante 2 minutos. El pH se ajustó a 5,40 con ácido fórmico (0,25 g). La mezcla de la reacción se agitó a 300 rpm y se calentó a 45 °C durante 1 h, luego a 60 °C durante 1 h y finalmente a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,50) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en agua, 0,31 g, pH = 6,70).

Tabla 37: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	7,00	1,95
2. Agua desmineralizada	3,00	Hasta 100
3. Composición oligomérica 13 (al 10,66 % en agua)	40,29	5,98
4. Aceite de perfume	21,00	29,23
5. Ácido fórmico	0,25	0,24
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,31	0,25
Total	71,85	100

Las microcápsulas 36 se prepararon con la composición oligomérica 13 en la ausencia del poliol y el estabilizador coloidal mientras que las microcápsulas 34 y 37 contienen el 1% y el 2 % del estabilizador coloidal, respectivamente. La estabilidad de las microcápsulas 34, 36 y 37 se mejoró comparada con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 9b/10).

Microcápsulas 38:

En un reactor de 200 ml, se diluyó la composición oligomérica 13, como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (40,29 g) con agua (10,00 g). Se agregó el aceite de perfume (21,00 g). La mezcla de la reacción se somete a cizallamiento con el aparato ultra turrax a 20000 rpm durante 2 minutos. El pH se ajustó a 5,42 con ácido fórmico (0,23 g). La mezcla de la reacción se agita a 300 rpm y se calentó a 45 °C durante 1 h 30' luego a 60 °C durante 1 h 30' y finalmente a 75 °C durante 2 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,54) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (30 % en agua, 0,23 g, pH = 6,92).

Tabla 38: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Composición oligomérica 13 (al 10,66 % en agua)	40,29	6,07
2. Agua desmineralizada	10,00	Hasta 100
3. Aceite de perfume	21,00	29,68
4. Ácido fórmico	0,23	0,33
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,23	0,10
Total	70,75	100

Microcápsulas 39:

En un reactor de 200 ml, se disuelve el poliol (Ambergum® 1221, 0,69 g) en agua (10,00 g) y se agrega la composición oligomérica 13 como se obtuvo directamente en el Ejemplo 1 (40,29 g). Se agregó el aceite de perfume (21,00 g) y la mezcla de la reacción se sometió a cizallamiento con el aparato ultra turrax a 21000 rpm durante 2 minutos. El pH se ajustó a 5,39 con ácido fórmico (0,17 g). La mezcla de la reacción se agitó a 300 r.p.m. y se calentó a 45 °C durante 1 h, luego a 60 °C durante 1 h y finalmente a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió (pH = 5,39) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (al 30 % en agua, 0,18 g, pH = 6,68).

Tabla 39: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	0,69	0,95
2. Agua desmineralizada	10,00	Hasta 100
3. Composición oligomérica 13 (al 10,66 % en agua)	40,29	5,94

4. Aceite de perfume	21,00	29,03
5. Ácido fórmico	0,17	0,24
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,18	0,07
Total	72,33	100

Microcápsulas 40:

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 39, utilizando la composición oligomérica 13 y la sucralosa para reemplazar el Ambergum® 1221 como el poliol.

Tabla 40: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Sucralosa	0,70	0,97
2. Agua desmineralizada	10,00	Hasta 100
3. Composición oligomérica 14 (al 10,66 % en agua)	40,29	5,93
4. Aceite de perfume	21,00	28,99
5. Ácido fórmico	0,20	0,28
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,25	0,10
Total	72,44	100

- 5 Las microcápsulas 36 se prepararon con la composición oligomérica 13 en la ausencia del poliol. Las microcápsulas 39 y 40 contienen el 1 % de dos diferentes polioles. La presencia del poliol en el procedimiento de la presente invención y el producto no se exige para mejorar el funcionamiento. La estabilidad de las microcápsulas 36, 39 y 40 se mejoró, comparada con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 10a/10).

Microcápsulas 41:

- 10 Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 36, utilizando la composición oligomérica 14.

Tabla 41: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Composición oligomérica 14 (al 8,54 % en agua)	50,78	7,01
2. Agua desmineralizada	10,00	Hasta 100
3. Aceite de perfume	21,00	29,08
4. Ácido fórmico	0,21	0,29
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,23	0,10
Total	71,73	100

- 15 Las microcápsulas 36 y 41 se prepararon con la composición oligomérica 13 y 14, respectivamente. Ambas microcápsulas son estables. La estabilidad de las microcápsulas 36 y 41 se mejoró en comparación con las microcápsulas comparativas 5 (Figura 10b/10).

Ejemplo 4**Preparación de las microcápsulas comparativas, fuera del alcance de la presente invención**

El intento de obtener microcápsulas de núcleo-capa externa con las siguientes condiciones proporcionó los resultados comunicados en la Tabla a continuación en el presente documento:

Tabla 1: intentos para formar las microcápsulas con composiciones oligoméricas comparativas

Intento	Condición experimental	Oligómeros comparativos	Resultados
1	Como se describió para la microcápsula 1	Oligómero comparativo 1	Ninguna dispersión estable fue obtenida - ninguna microcápsula fue obtenida
2	Como se describió para la microcápsula 3	Oligómero comparativo 1	Ninguna dispersión estable fue obtenida - ninguna microcápsula fue obtenida
3	Como se describió para la microcápsula 1	Oligómero comparativo 2	Ninguna dispersión estable fue obtenida - ninguna microcápsula fue obtenida
4	Como se describió para la microcápsula 2	Oligómero comparativo 2	Ninguna dispersión estable fue obtenida - ninguna microcápsula fue obtenida
5	Como se describió para la microcápsula 3	Oligómero comparativo 2	Ninguna dispersión estable fue obtenida - ninguna microcápsula fue obtenida
6	Como se describió para la microcápsula 1	Oligómero comparativo 4	Ninguna dispersión estable fue obtenida - ninguna microcápsula fue obtenida
7	Como se describió para la microcápsula 3	Oligómero comparativo 4	Ninguna dispersión estable fue obtenida - ninguna microcápsula fue obtenida

Microcápsulas comparativas 1: (microcápsulas obtenidas utilizando la composición oligomérica de la técnica anterior)

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 1, utilizando los oligómeros comparativos 3 (de acuerdo con el documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

Tabla 2: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,43
2. Oligómeros comparativos 3 (al 64 % p/p en agua)	4,50	4,11
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,42
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,22	0,20
Total	70,12	100

A partir de las Figuras 1a a 5a es evidente que las microcápsulas de núcleo-capa externa de la presente invención, obtenidas a partir de la composición oligomérica respectiva de acuerdo con la invención, actúan todas mejor que las microcápsulas obtenidas de acuerdo con la técnica anterior. Las cápsulas de la técnica anterior no muestran una estabilidad térmica (ninguna meseta en el TGA) indicando una fuga del aceite en toda la capa externa, mientras que todas las microcápsulas de la invención muestran una estabilidad térmica mejorada significativamente (una meseta en el TGA) lo que indica que no hay ninguna fuga del aceite en toda la capa externa (independientemente de la naturaleza del componente de poliamina y/o del hecho de que la etapa 2) del procedimiento de la invención se efectúe o no, por ejemplo, las microcápsulas 1 y 12, o de la naturaleza del compuesto de diamino por ejemplo las microcápsulas 17).

Microcápsulas comparativas 2: (microcápsulas obtenidas utilizando la composición oligomérica de la técnica anterior y el procedimiento de la presente invención)

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 2, utilizando los oligómeros comparativos 3 (de acuerdo con el documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

Tabla 3: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Oligómeros comparativos 3 (al 64 % p/p en agua)	4,50	4,04
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	28,12
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % p/p en agua)	1,00	0,70
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,31	0,18
Total	71,21	100

Microcápsulas comparativas 3: (microcápsulas obtenidas utilizando la composición oligomérica de la técnica anterior y el procedimiento de la presente invención)

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando los oligómeros comparativos 3 (de acuerdo con el documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

Tabla 4: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Oligómeros comparativos 3 (al 64 % p/p en agua)	4,50	3,99
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,72
5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,28	0,14
Total	72,18	100

A partir de la Figura 6a es evidente que el procedimiento de la invención está designado específicamente para la composición oligomérica de la invención (microcápsulas 9). Realmente, cuando el procedimiento de la invención se aplica a la enseñanza de la técnica anterior, las microcápsulas así obtenidas (microcápsulas comparativas 2 y 3) funcionaron significativamente peor que las microcápsulas de la técnica anterior (microcápsula comparativa 1).

Microcápsulas comparativas 4: (microcápsulas obtenidas utilizando la composición oligomérica de la técnica anterior y el procedimiento de la presente invención)

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 3, utilizando los oligómeros comparativos 5.

Tabla 5: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	15,00	0,42
2. Oligómeros comparativos 5 (al 47,9 % p/p en agua)	4,50	3,99
3. Agua desmineralizada	30,00	Hasta 100
4. Aceite de perfume	20,00	27,72

5. Alcapsol® 144 (al 20 % p/p en agua)	0,40	0,11
6. Urea (al 50 % p/p en agua)	2,00	1,39
7. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,28	0,14
Total	72,18	100

De la Figura 5b es evidente que el trabajo con la composición oligomérica que tiene un exceso molar de 2,2-dialcoxi-etanal de C₄₋₆ comparado con el glioxal (microcápsula comparativa 4), proporciona microcápsulas que no son estables, mientras que trabajar con la composición oligomérica de la invención proporciona microcápsulas que son estables.

5 Microcápsulas comparativas 5: (microcápsulas obtenidas utilizando la composición oligomérica de la técnica anterior y el procedimiento de la invención)

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 40, utilizando los oligómeros comparativos 3 (de acuerdo con el documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

Tabla 6: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Estabilizador coloidal (Gantrez AN-119BF)	0,81	1,49
2. Agua desmineralizada	25,00	Hasta 100
3. Poliol (Resorcinol, al 30 % en agua)	2,00	1,10
4. Oligómeros comparativos 3 (a ~ 53,9 % p/p en agua)	5,51	4,19
5. Aceite de perfume	20,00	36,79
6. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,35	0,55
Total	53,67	100

10 Microcápsulas comparativas 6: (microcápsulas obtenidas utilizando la composición oligomérica de la técnica anterior y el procedimiento de la presente invención)

Las microcápsulas se prepararon como se describe para la microcápsula 27, utilizando los oligómeros comparativos 3 (de acuerdo con el documento WO 2009/100553 de la técnica anterior).

Tabla 7: porcentaje p/p de los diversos componentes introducidos gradualmente en la dispersión

Materia prima	Cantidad (g)	% (p/p)
1. Ambergum® 1221 (al 2 % p/p en agua)	30,00	0,84
2. Oligómeros comparativos 3 (a ~ 53,9 % p/p en agua)	5,53	5,14
3. Guanazol	2,00	2,49
4. Aceite de perfume	20,00	28,05
5. NaOH (al 30 % p/p en agua)	0,42	0,21
Total	57,95	100

15 Ejemplo 5

Uso en la aplicación de las microcápsulas de la invención

- Aplicación para el lavado corporal

Tabla 1A: formulación para el lavado corporal

Ingredientes	% p/p
1. Agua desionizada	58,40
2. Polímero reticulado Carbopol Aqua Polymer Poliacrylate-1 (Noveon)	8,00
3. Ácido cítrico (sol. acuosa al 40 %)	0,50
Ácido cítrico (Merck)	
4. Zetesol AO 238 U	25,00
Sulfato de Pareth de C12-C15 de sodio (ZSCHIMMER & SCHWARZ)	
5. Tego Betain F 50	4,00
Cocoamidopropil betaína (GOLDSCHMIDT AG (STEINAU))	
6. Líquido Glydant Plus	0,10
DMDM Hidantoína (y) Butilcarbamato de Yodopropinilo (LONZA)	
7. Cloruro de sodio (sol. acuosa al 20 %)	4,00

Las cápsulas se introdujeron en la formulación para el lavado corporal, descritas en la Tabla 1A para obtener una concentración del perfume al 0,2 % p/p. Las dispersiones se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas. La formulación para el lavado corporal (1 ml) se diluyó en agua (4 ml) y luego se extrajo con isooctano que contiene el 1,4-dibromobenceno como el estándar interno (5 ml). Las soluciones orgánicas se analizan después por GC para medir la fuga del perfume. Los resultados sobre la fuga del aceite de las microcápsulas se comunican en la Tabla 1B.

Tabla 1B: fuga en la aplicación para el lavado corporal

Microcápsulas	Fuga del aceite* (% p/p)	Microcápsulas	Fuga del aceite* (% p/p)
Microcápsulas 22	18	Microcápsulas 36	3
Microcápsulas 24	9	Microcápsulas 38	6
Microcápsulas 25	3	Microcápsulas 39	4
Microcápsulas 29	6	Microcápsulas 40	3
Microcápsulas 30	9	Microcápsulas 41	4
Microcápsulas 33	10	Microcápsula Comparativa 5	42
Microcápsulas 34	5	Microcápsula Comparativa 6	58
Microcápsulas 35	9		
*después de 24 horas en la base pura a temperatura ambiente			

Como se puede ver a partir de la Tabla 1B, todas las microcápsulas de la invención son más estables a la fuga de aceite durante el almacenamiento cuando se comparan con las microcápsulas de la técnica anterior que están libres de CH₂O.

· Aplicación de detergente líquido

Las cápsulas se introdujeron en el detergente líquido (composición en la Tabla 2A), con una concentración de

perfume al 0,2 % p/p. Las dispersiones se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Se diluye una alícuota líquida (1 ml) en agua (4 ml) y luego se extrajo con isooctano (5 ml) conteniendo 1,4-dibromobenceno como estándar interno (150 mg/l). Las soluciones orgánicas se analizaron después por GC para medir la fuga del perfume. Los resultados sobre la fuga del aceite de las microcápsulas se comunican en la Tabla 2B.

5

Tabla 2A: formulación de detergente líquido

Ingredientes	% p/p
1. Bórax	1-2
2. Ácido cítrico	2-3
3. Pentaacetato de Dietilenitriamina (Sal de Sodio)	0,1-0,5
4. Amilasa	0,1-0,2
5. Proteasa	0,1-0,2
6. Disulfonato del Diaminoestilbeno Disódico	0,0001-0,001
7. Etoxi Sulfato de Dicuaternio	0,1-0,2
8. Etoxilato de Polietilenimina	0,1-1
9. Formiato de calcio	0,01-5
10. Dimeticona	0,001-0,005
11. Etanolamina	0,5-5
12. Propilenglicol	0,05-0,1
13. Formiato de Sodio	0,01-5
14. Sulfato de Alcoholetoxi	7-8
15. Óxido de Lauramina	1-6
16. Laureth-9	1-5
17. Sulfonato de Alquilbenceno Lineal	1-2
18. Agua	hasta 95

Tabla 2B: fuga en la aplicación para el detergente líquido

Microcápsulas	Fuga de aceite* (% p/p)	Microcápsulas	Fuga de aceite* (% p/p)
Microcápsulas 24	9	Microcápsulas 37	27
Microcápsulas 25	8	Microcápsulas 38	22
Microcápsulas 29	9	Microcápsulas 39	7
Microcápsulas 30	8	Microcápsulas 40	6
Microcápsulas 33	17	Microcápsulas 41	5
Microcápsulas 34	11	Microcápsula Comparativa 5	94
Microcápsulas 35	9	Microcápsula Comparativa 6	66

Microcápsulas 36	6		
*después de 24 horas en la base pura a temperatura ambiente			

Como se puede ver a partir de la Tabla 2B todas las microcápsulas de la invención son más estables a la fuga de aceite durante el almacenamiento cuando se comparan con las microcápsulas de la técnica anterior que están libres de CH₂O.

· **Aplicación de un suavizante**

- 5 Las microcápsulas se diluyeron en un suavizante de las telas (composición: 16,5 % de Stepanex® VK90 (Stepan), 0,2 % de cloruro de calcio, 83,3 % de agua) para obtener una concentración del perfume al 0,8 % p/p. Las dispersiones se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Una alícuota del suavizante (1 ml) se diluyó en agua (4 ml) y luego se extrajo con isooctano (5 ml) que contiene 1,4-dibromobenceno como un estándar interno (150 mg/l). Las soluciones orgánicas se analizaron después por GC para medir la fuga del perfume. Los resultados
- 10 sobre la fuga del aceite de las microcápsulas se comunican en la Tabla 3B.

Tabla 3B: fuga en la aplicación del suavizante de telas

Microcápsulas	Fuga de aceite* (% p/p)	Microcápsulas	Fuga de aceite* (% p/p)
Microcápsulas 25	17	Microcápsulas 39	4
Microcápsulas 33	13	Microcápsulas 40	2
Microcápsulas 34	9	Microcápsulas 41	5
Microcápsulas 35	7	Microcápsula Comparativa 5	92
Microcápsulas 36	4	Microcápsula Comparativa 6	73
Microcápsulas 38	5		
*después de 24 horas en la base pura a temperatura ambiente			

Como se puede ver a partir de la Tabla 3B todas las microcápsulas de la invención son más estables a la fuga de aceite durante el almacenamiento cuando se comparan con las microcápsulas de la técnica anterior que están libres de CH₂O.

REIVINDICACIONES

1. Una composición oligomérica obtenible haciendo reaccionar conjuntamente:
 - 1) un componente de poliamina en la forma de melamina o de una mezcla de melamina y al menos un compuesto de C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂;
- 5 2) un componente de aldehído en la forma de una mezcla de glioxal, un 2,2-dialcoxi-etanal de C₄₋₆ y opcionalmente un glioxalato, dicha mezcla tiene una proporción molar de glioxal/2,2-dialcoxi-etanal de C₄₋₆ comprendida entre aproximadamente 1/1 y 10/1; y
- 3) un catalizador de ácido prótico.
2. Una composición oligomérica de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente de poliamina es una mezcla de melamina y al menos un compuesto de C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂ y dicho compuesto de C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂ se selecciona entre la urea, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina y mezclas de las mismas.
- 10 3. Una composición oligomérica de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizada porque** dicha mezcla tiene una relación de melamina/compuesto de C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂ comprendidos entre aproximadamente 2/1 y 1/3.
- 15 4. Una composición oligomérica de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dicho componente de aldehído tiene una relación molar del glioxal/2,2-dialcoxi-etanal comprendida entre aproximadamente 2,2/1 y 6,5/1.
5. Una composición oligomérica de conformidad con la reivindicación 4, **caracterizada porque** dicho dialcoxietanal de C₄₋₆ se selecciona entre el 2,2-dimetoxi-etanal, 2,2-dietoxi-etanal y mezclas de los mismos.
- 20 6. Una composición oligomérica de conformidad con la reivindicación 4 o 5, **caracterizada porque** dicho componente de aldehído comprende un glioxalato.
7. Una composición oligomérica de conformidad con la reivindicación 6, **caracterizada porque** dicho glioxalato tiene una relación molar de glioxal/glioxalato comprendida entre aproximadamente 4/1 y 1/1.
- 25 8. Una composición oligomérica de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el componente de poliamina y el componente de aldehído se mezclan en una relación de tal modo que relación molar (grupo funcional de amina total)/(grupo funcional de aldehído libre total) está comprendida entre aproximadamente 2/1 y 1/2.
9. Una composición oligomérica de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** dicho catalizador de ácido prótico se selecciona entre los ácidos minerales, los ácidos mono o dicarboxílicos de C₁₋₆ y las mezclas de los mismos.
- 30 10. Un procedimiento para la preparación de una microcápsula de núcleo-capa externa, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - 1) preparar una dispersión de aceite en agua, en la que el tamaño de la gota está comprendida entre 1 y 600 µm y que comprende al menos una composición oligomérica según se definió de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;
 - 2) opcionalmente agregar a la dispersión un compuesto de C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂;
 - 3) calentar dicha dispersión;
 - 4) enfriar dicha dispersión; y
 - 40 5) opcionalmente secar la dispersión final para obtener la microcápsula de núcleo-capa externa secada.
11. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicho aceite es un aceite de perfume y la dispersión comprende entre aproximadamente el 10 % y el 50 % de aceite, porcentaje que se expresa sobre una base de p/p con relación al peso total de la dispersión.
12. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha dispersión comprende entre aproximadamente el 1 % y el 10 % de la composición oligomérica, el porcentaje es expresado sobre una base de p/p con relación al peso total de la dispersión.
- 45 13. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha dispersión comprende adicionalmente entre aproximadamente el 0 % y el 0,5 % de al menos un estabilizador y comprende entre aproximadamente el 0 % y el 2 % de al menos un poliol, el porcentaje está expresado sobre una base de p/p

con relación al peso total de la dispersión.

5 14. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** se efectúa la etapa 2) y hay añadida una cantidad de compuesto de C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales de NH₂ comprendidos entre aproximadamente el 5 % y el 100 %, porcentaje que se expresa sobre una base de p/p con relación al peso total de la resina.

15. Una microcápsula de núcleo-capa externa obtenible por un procedimiento según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.

16. Un producto de consumo perfumante que comprende:

10 i) como el ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de núcleo-capa externa, según se define en la reivindicación 15; y

ii) una base de perfumería.

17. Un producto de consumo perfumante de conformidad con la reivindicación 16, **caracterizado porque** la base de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de las telas, un producto para el cuidado corporal, un producto para el cuidado del medio ambiente, o un producto para el cuidado del hogar.

15

Figura 1a

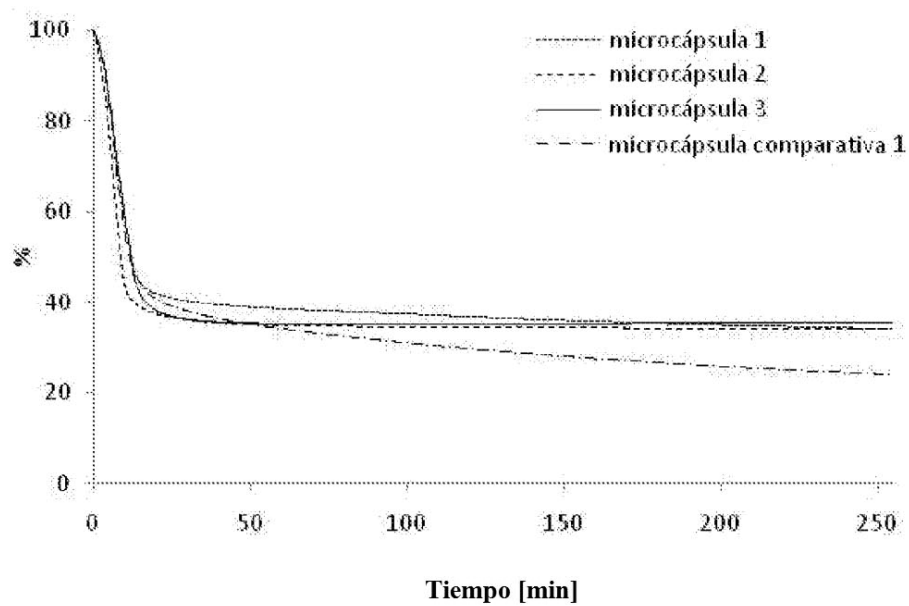


Figura 1b

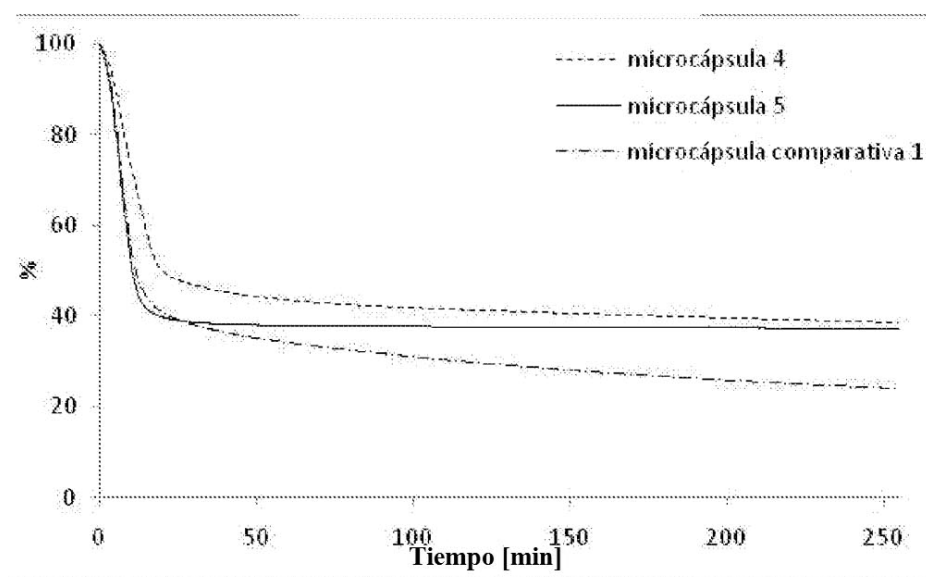


Figura 2a

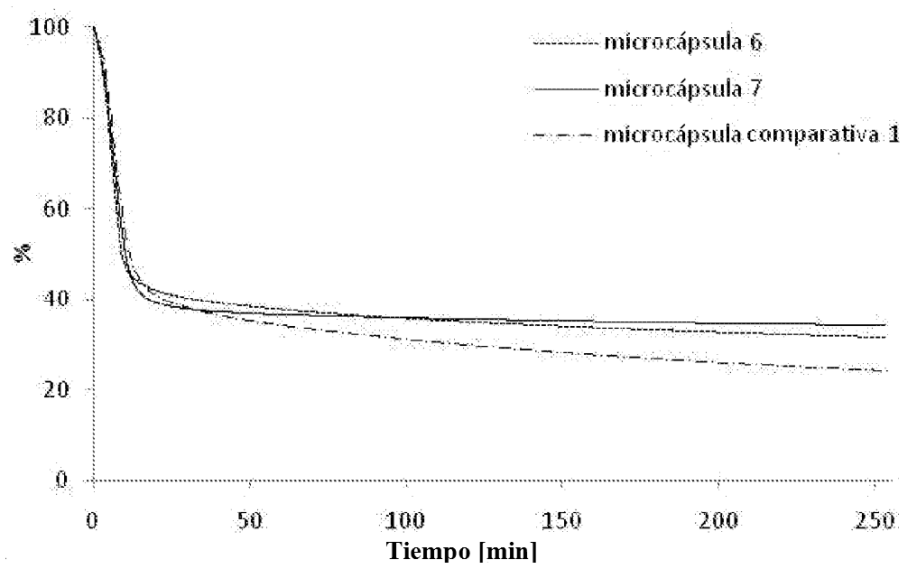


Figura 2b

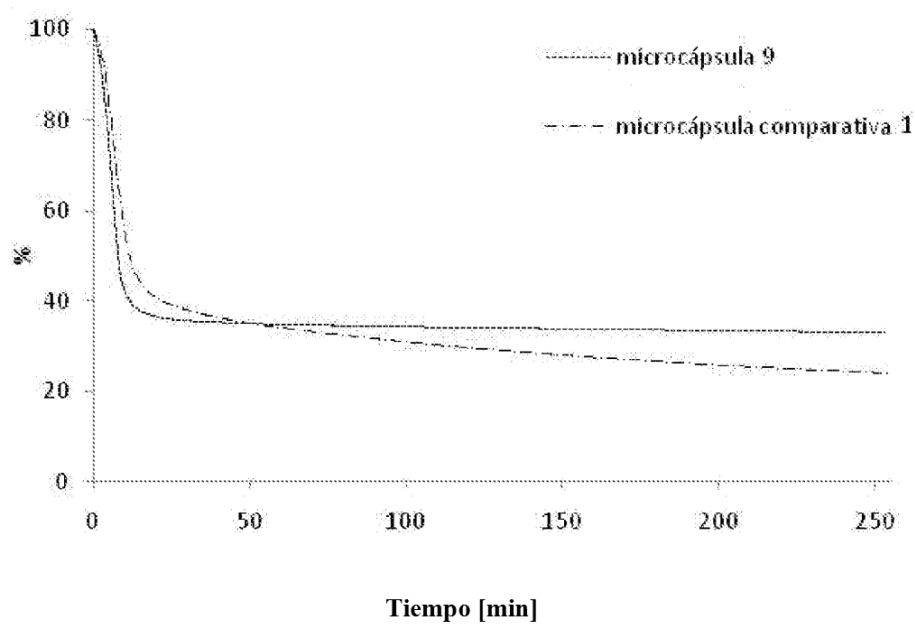


Figura 3a

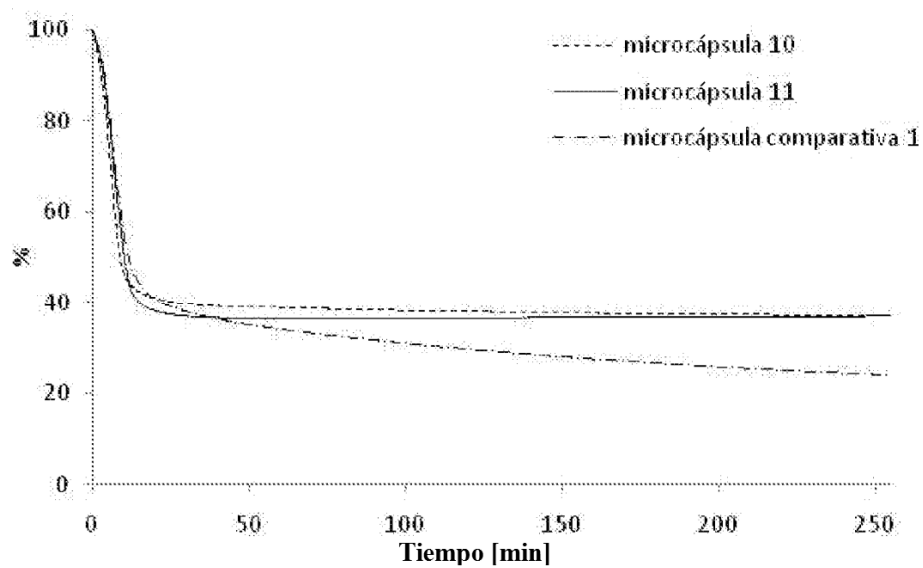


Figura 3b

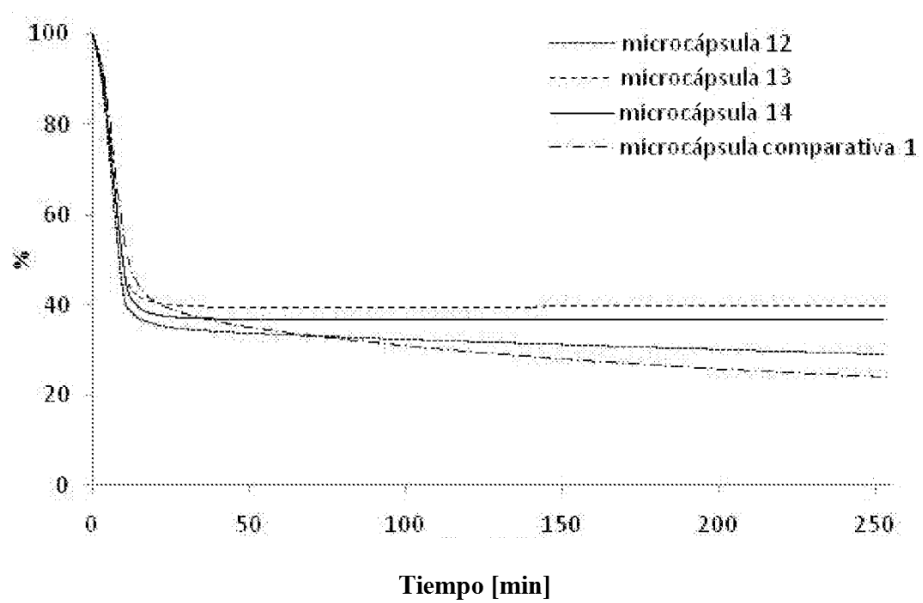


Figura 4a

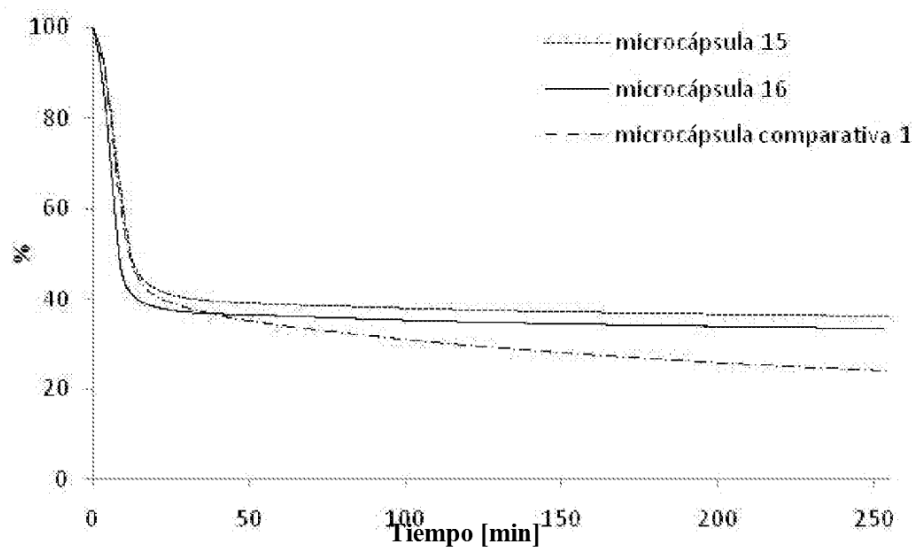


Figura 4b

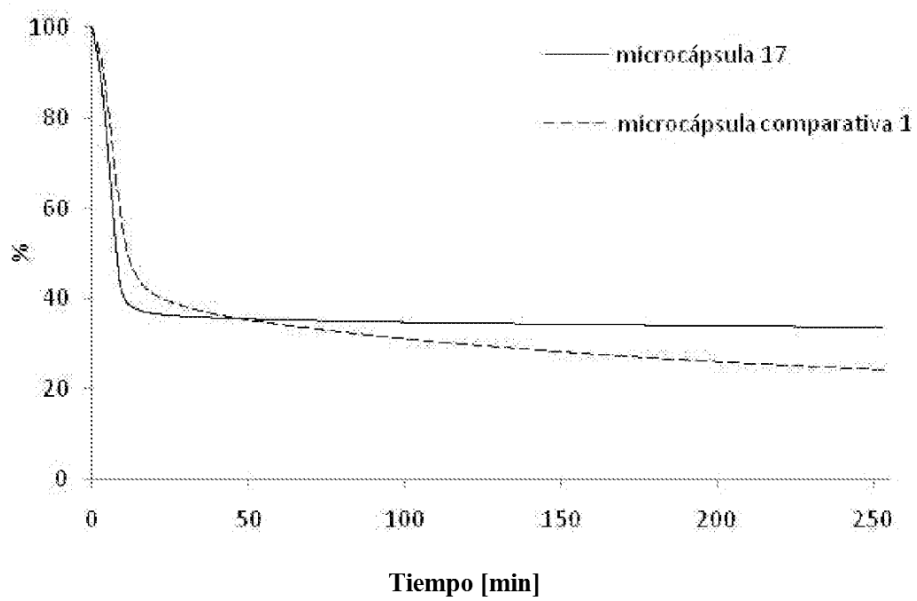


Figura 5a

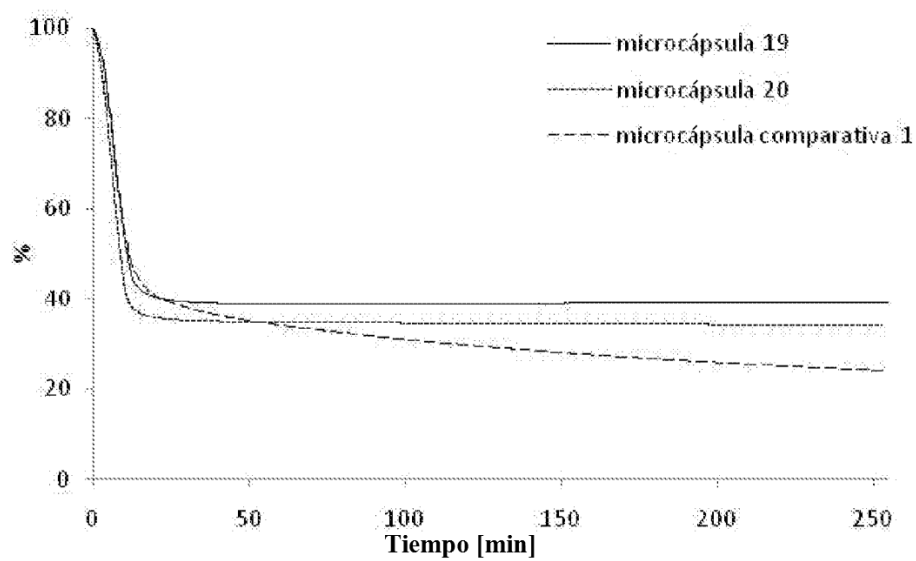


Figura 5b

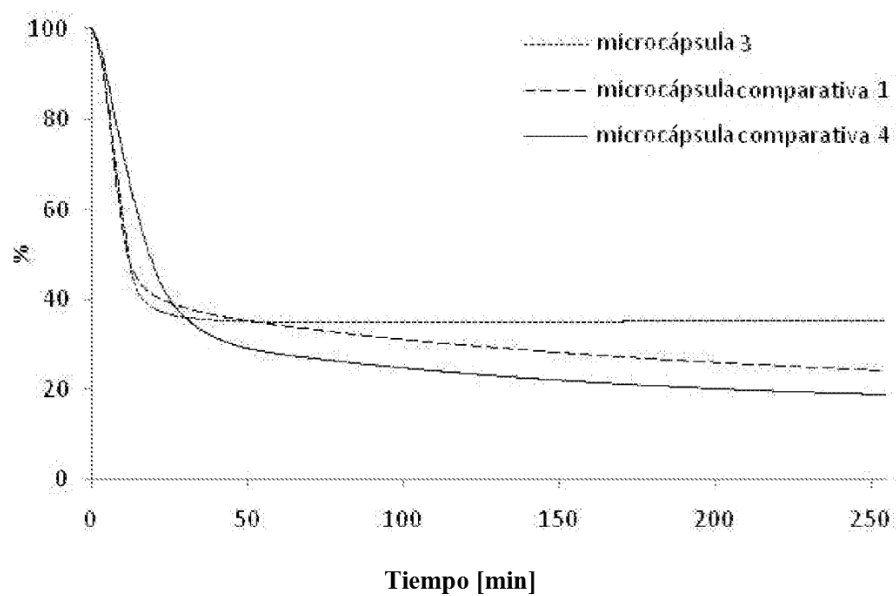


Figura 6a

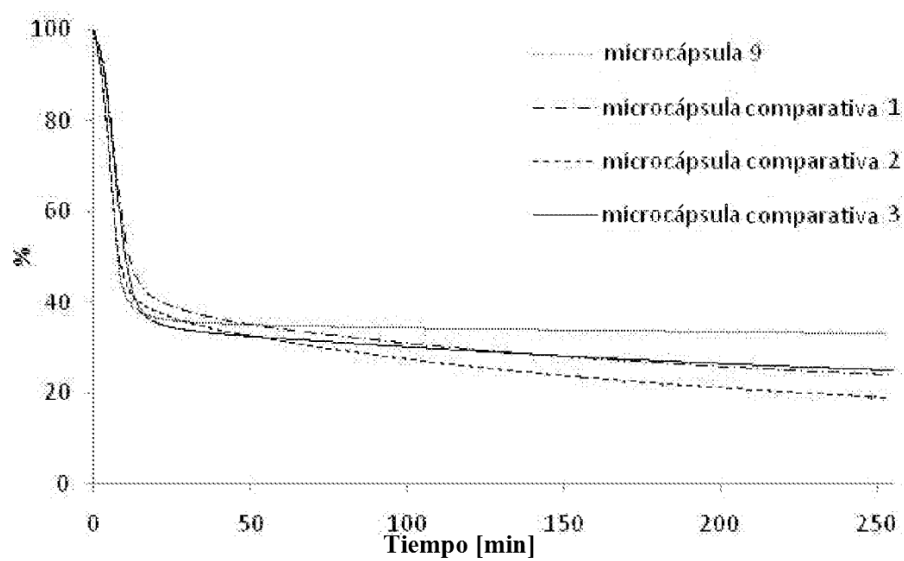


Figura 6b

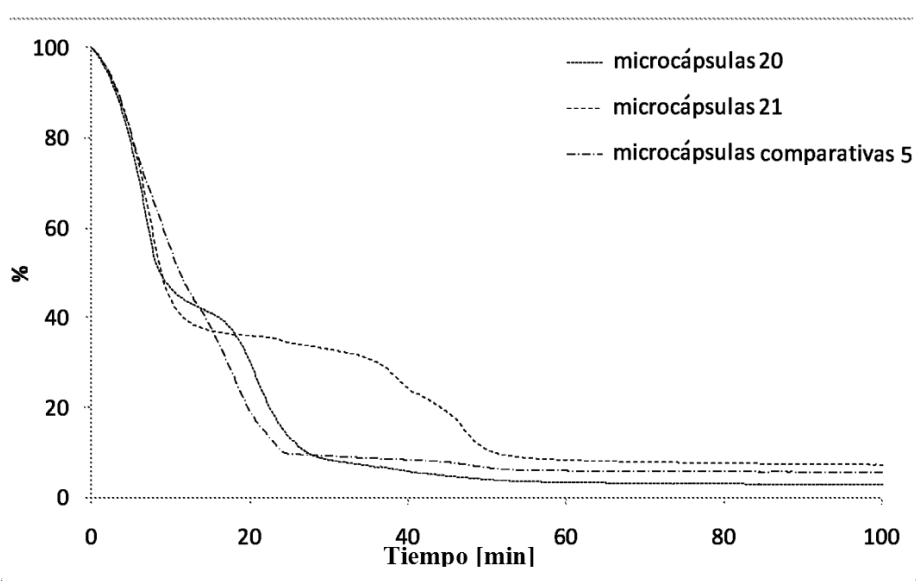


Figura 7a

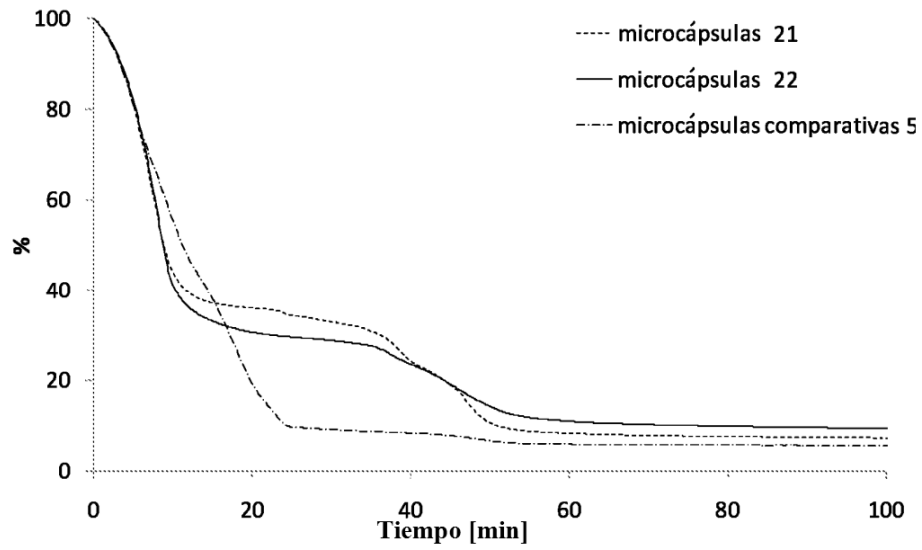


Figura 7b

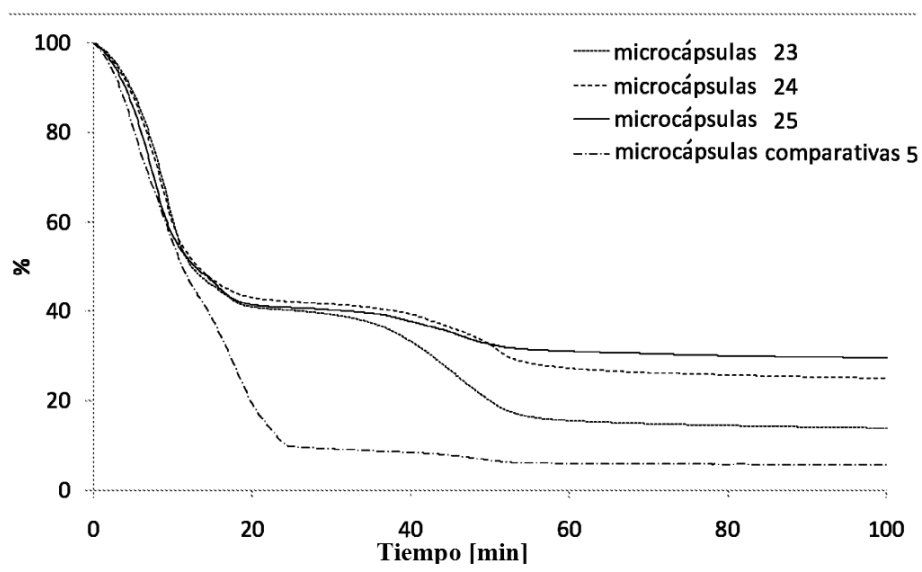


Figura 8a

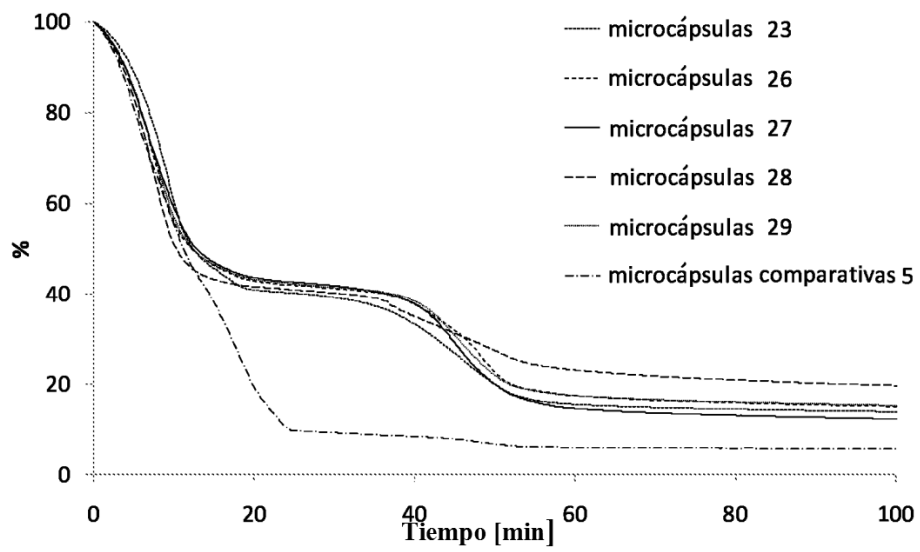


Figura 8b

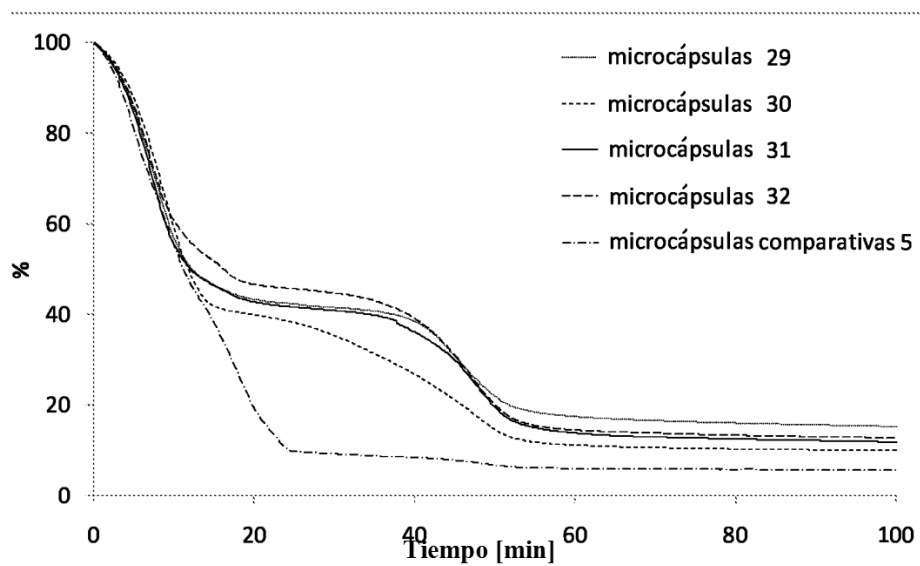


Figura 9a

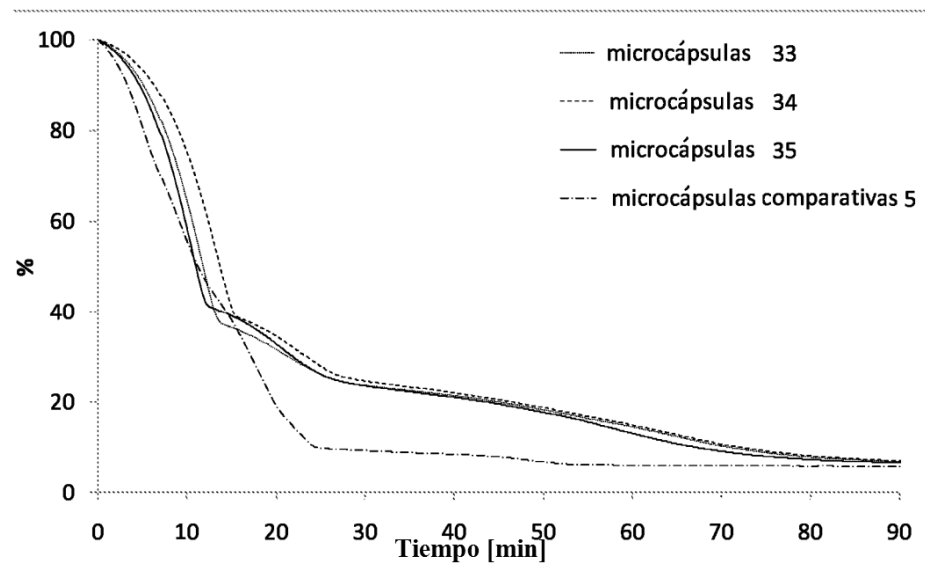


Figura 9b

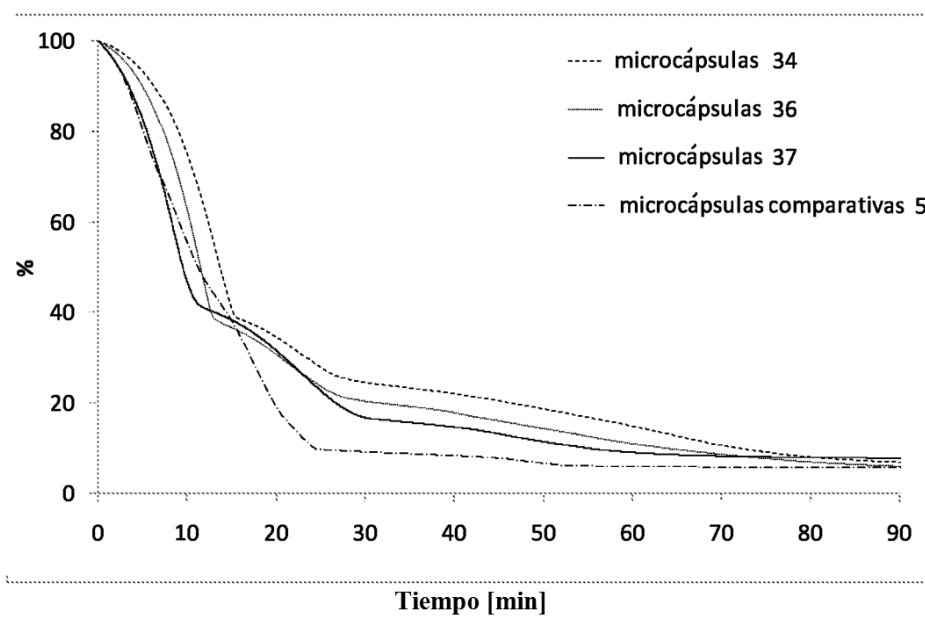


Figura 10a

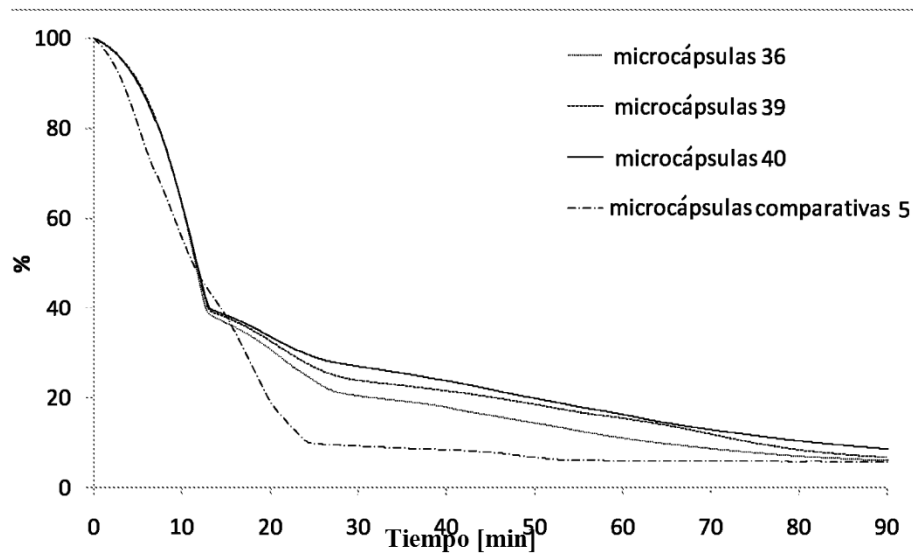


Figura 10b

