

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 229**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2009 E 09709603 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2249959**

54 Título: **Producto**

30 Prioridad:

**11.02.2008 GB 0802489**

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

**09.09.2016**

73 Titular/es:

**GIVAUDAN SA (100.0%)  
Chemin de la Parfumerie 5  
1214 Vernier, CH**

72 Inventor/es:

**QUELLET, CHRISTIAN y  
HOTZ, JUTTA**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**ES 2 582 229 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

## Producto

5 La presente invención se refiere a composiciones líquidas que contienen microcápsulas de aminoplasto estables, dispersables en agua, con carga eléctrica y altamente sustanciales en materiales textiles que carecen esencialmente de formaldehído unido y libre.

10 Es bien sabido que los ingredientes tales como fragancias, insecticidas, sustancias que contrarrestan el mal olor, fungicidas y micocidas, y similares se pueden encapsular en una microcápsula que comprende una cubierta o membrana sólida, que los protege de su entorno inmediato y actúa como medio para su liberación controlada. Un método popular y conveniente de producir dichas formulaciones encapsuladas consiste en dispersar el ingrediente en un líquido y crear una membrana polimérica en la superficie de las gotas.

15 Una forma muy utilizada de hacer esto es por medio de la policondensación interfacial de diversos comonomeros y macrómeros. La policondensación de los compuestos de amina, tales como urea y melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina), con formaldehído para formar las denominadas microcápsulas de aminoplasto es el más popular entre estos procesos, que da lugar a cubiertas que consisten en resinas altamente reticuladas (también conocidas como resinas termoestables).

20 Estos procesos establecidos convierten esencialmente emulsiones que consisten en una fase de aceite dispersado que contiene el ingrediente que se va a encapsular y una fase de agua continua en una suspensión de perlas sólidas que consisten en un núcleo rodeado por una membrana, cuya permeabilidad depende de una serie de factores, incluyendo el alcance de la reticulación y/o el espesor de dicha membrana.

25 Cuando se aplican a las fragancias, estas microcápsulas se utilizan normalmente para la generación de efectos sensoriales sorprendentes, tales como un aumento de la intensidad del perfume, o del impacto, en algún punto en el tiempo en el que las microcápsulas se rompen mediante la acción de la presión o el roce. Esta estrategia se utiliza en los denominados sistemas de "rascar y oler". Se utilizan a menudo en combinación con perfume no encapsulado en productos de consumo.

30 Las resinas de melamina-formaldehído son especialmente adecuadas para la encapsulación de perfume, debido a su notable propiedad de proporcionar redes altamente reticuladas capaces de retener moléculas pequeñas, tales como las encontradas en los perfumes. Adicionalmente, las cubiertas de microcápsulas que comprenden terpolímero aminoplástico, que contiene restos de polioles, y especialmente restos de polioles aromáticos, aportan una excelente retención de perfume, incluso en condiciones de almacenamiento drásticas, tales como las encontradas durante el almacenamiento de los productos del consumidor que contienen altos niveles de surfactantes.

35 El documento WO 2006/129252 A2 da a conocer microcápsulas que comprenden un núcleo de perfume y una cubierta de aminoplasto que es el producto de reacción de una amina tal como urea, tiourea o melamina y formaldehído.

40 Sin embargo, las microcápsulas de melamina-formaldehído contienen formaldehído libre, ya sea debido a los precursores de formaldehído sin reaccionar y/o generados durante el almacenamiento de las microcápsulas, especialmente en condiciones ácidas. El formaldehído es una sustancia muy indeseable y su emisión debe ser mínima, preferentemente inexistente. La forma tradicional de combatir este hecho ha sido la utilización de secuestrantes de formaldehído, compuestos capaces de reaccionar con formaldehído para formar un condensado estable. Entre los ejemplos se incluyen urea, aminoácidos, ésteres beta-ceto y etilurea. Sin embargo, pueden afectar a la integridad de la cubierta de la microcápsula.

45 Actualmente se ha encontrado que es posible preparar microcápsulas basadas en melamina que comprenden un terpolímero aminoplástico que contiene restos de polioles y, especialmente, restos de polioles aromáticos, que está esencialmente libre de formaldehído, sin dejar de ser altamente reticulado, y que ofrece, de este modo, una alta retención de perfume, incluso en condiciones de almacenamiento drásticas, tal como una exposición prolongada a temperaturas de almacenamiento de hasta 45°C y en presencia de niveles altos de agentes surfactantes.

50 Por tanto, se dan a conocer microcápsulas que comprenden un núcleo de fragancia y una cubierta de polímero aminoplástico, siendo la composición de la cubierta del 75-100% de una resina termoestable que comprende el 50-90%, preferentemente el 60-85%, de un terpolímero y el 10-50%, preferentemente el 10-25%, de un estabilizante polimérico; comprendiendo el terpolímero:

- (a) el 20-60%, preferentemente el 30-50% de restos derivados, como mínimo, de una poliamina;
- (b) el 3-50%, preferentemente el 5-25% de restos derivados de al menos un poliol; y
- (c) el 20-70%, preferentemente el 40-60% de restos de metileno sustituidos,

65 comprendiendo además, opcionalmente, las microcápsulas hasta el 25%, preferentemente hasta el 10% de un

polímero catiónico.

Los restos de metileno sustituido son como se definen en la reivindicación.

5 En la presente descripción, a menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

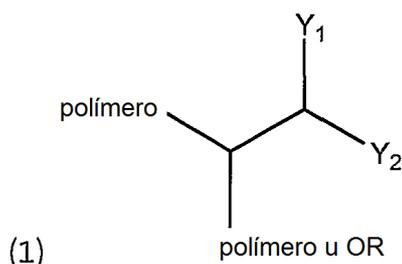
10 Por "resto" se entiende una entidad química, que es parte del terpolímero y que deriva de una molécula particular. El terpolímero descrito anteriormente en el presente documento puede ser cualquier terpolímero que comprende los restos descritos anteriormente en el presente documento y puede prepararse mediante cualquiera de los muchos métodos adecuados conocidos en la materia.

La utilización de la expresión "derivado de" no significa necesariamente que el resto en el terpolímero deriva directamente de la propia sustancia, aunque esto puede ser (y a menudo es) el caso.

15 Entre los ejemplos de restos de poliamina adecuados se incluyen, aunque sin limitación a los mismos, los derivados de urea, melamina, 6-sustituido-2,4-diamino-1,3,5-triazina, tales como benzoguanamina y glicolurilo.

20 Los restos de poliol pueden seleccionarse de restos de polioles aromáticos, alifáticos y poliméricos. Entre los ejemplos de restos de polioles aromáticos adecuados se incluyen, aunque sin limitación a los mismos, aquellos derivados de, o que tienen la forma de los derivados de, fenol, tolueno 3,5-dihidroxitolueno, bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, xilenol, polihidroxinaftaleno y polifenoles producidos por la degradación de celulosa y ácidos húmicos. Entre los ejemplos de polioles alifáticos adecuados se incluyen, aunque sin limitación a los mismos, 2,2-dimetil-1,3-propano diol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano, pentaeritritol, sorbitol, azúcares y similares.

25 Los restos de metileno sustituidos tienen la fórmula general (1)

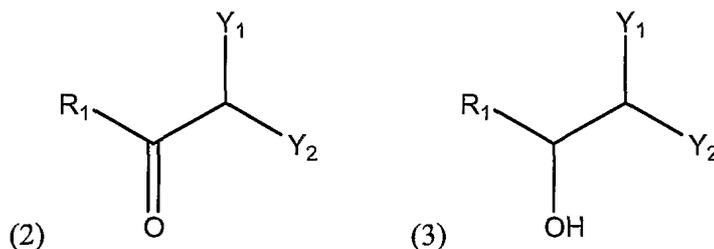


30 en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo e Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son sustituyentes seleccionados de grupos aceptores sigma, grupos alquino y sulfonatos metálicos. Por "grupo aceptor sigma" se entiende un grupo que induce una carga parcial positiva en el átomo de carbono adyacente al mismo (por la polarización de la orbital sigma implicado en el enlace carbono-Y) de tal manera que aparece una carga positiva. Entre los ejemplos de dichos grupos se incluyen hidroxilo, alcóxido, fenil-oxi, carboxilato de alquilo y arilo, ciano, fenilo y fenilo sustituido.

35 Dichos restos de metileno sustituidos son, por tanto, grupos terminales sobre cadenas de polímero (cuando OR está presente) o restos de reticulación, cuando los enlaces remotos de los restos Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> están ambos unidos a los polímeros.

40 La unión del metileno sustituido al polímero se produce a través de la formación de un enlace carbono-nitrógeno con las poliaminas, o un enlace carbono-carbono o carbono-oxígeno con los polioles.

Los restos de metileno sustituidos pueden derivar de compuestos que tienen la fórmula general (2) o (3).



45 en la que R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o bien un grupo alcóxido e Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son sustituyentes seleccionados de grupos aceptores de sigma, como se ha definido anteriormente en el presente documento, o grupos alquino o sulfonatos metálicos. Los ejemplos de sustancias correspondientes a la fórmula (2) son acetato de 2-etoxi-2-

hidroxietilo, 2-hidroxi-2-metoxiacetato de etilo y las correspondiente variantes alquiladas con cadenas de alquilo de C3 a C6, éster metílico de ácido 2,2-dimetoxi-acético, éster etílico del ácido 2,2-dietoxiacético y las correspondientes variantes alquiladas con cadenas de alquilo de C3 a C6, 2,2-dimetoxietanal, di-fenoxietanal.

- 5 En una realización específica, las sustancias de fórmula (2) se obtienen de la reacción de resorcinol con ácido glioxílico.

El estabilizante polimérico impide que las microcápsulas se aglomeren, de modo que actúa como un coloide protector. Se añade a la mezcla de monómeros antes de la polimerización, y esto da lugar a su retención parcial por el polímero, mientras que otra parte pasa a la fase continua.

Entre los ejemplos particulares de estabilizantes poliméricos adecuados se incluyen copolímeros acrílicos portadores de grupos sulfonato, tales como los disponibles comercialmente con el nombre comercial LUPASOL (ex BASF), tales como LUPASOL PA 140 o LUPASOL VFR; copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, copolímeros de acrilatos de alquilo y N-vinilpirrolidona, tales como los disponibles con el nombre comercial Luviskol (por ejemplo, LUVISKOL K 15, K 30 o K 90 ex BASF); policarboxilatos de sodio (ex Polyscience Inc.) o poli(sulfonato de estireno) de sodio (ex Polyscience Inc.); copolímeros de éter vinílico y metilvinílico – anhídrido maleico (por ejemplo, GANTREZ AN, ex ISP), copolímeros de etileno, isobutileno o estireno-anhídrido maleico, y copolímeros de éter metilvinílico – ácido maleico (GANTREZ S, ex ISP). Por tanto, los estabilizantes poliméricos preferentes son polielectrolitos aniónicos o anionogénicos.

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

Los polímeros catiónicos preferentes comprenden derivados de celulosa catiónica, tales como los disponibles con el nombre comercial UCARE (ex Amerchol), y gomas cuaternizadas, tales como gomas guar cuaternizadas disponibles con el nombre comercial JAGUAR (ex Rhodia), polietilenimina, tales como las disponibles comercialmente con el nombre comercial LUPASOL (ex BASF), poli(acrilatos catiónicos y acrilamidas, gelatina e hidrolizados de proteínas cuaternizadas y siliconas de amino cuaternizadas.

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

Las microcápsulas del tipo descrito anteriormente en el presente documento se dan a conocer en forma de suspensión acuosa, que tiene típicamente del 15 al 50% de contenido de sólidos, en las que el término "contenido de sólidos" se refiere al peso total de las microcápsulas. El tamaño promedio de las microcápsulas puede variar entre 1 micrómetro y 100 micrómetros, o más, dependiendo de la tensión de corte de mezcla aplicada al sistema durante la formación de las microcápsulas. La selección del intervalo del tamaño de la microcápsula y la distribución del tamaño más adecuados depende de la aplicación prevista. En el caso en el que las microcápsulas se utilizan en productos de lavandería, se ha encontrado que las microcápsulas que tienen un tamaño que varía de 5 a 60 micrómetros ofrecen un rendimiento óptimo en términos de la deposición y de impacto olfativo cuando se frota con una tensión de corte de pequeña a moderada.

La suspensión puede contener auxiliares de formulación, tales como hidrocoloides estabilizantes y de control de la viscosidad, y biocidas.

Típicamente, los hidrocoloides se utilizan para mejorar la estabilidad coloidal de la suspensión frente a la coagulación, sedimentación y formación de crema. El término "hidrocoloide" se refiere a una amplia clase de polímeros solubles en agua o dispersables en agua que tienen carácter aniónico, catiónico, zwitteriónico o no iónico. Los hidrocoloides útiles para el bien de la presente invención abarcan: policarbohidratos, tales como almidón, almidón modificado, dextrina, maltodextrina y derivados de celulosa, y sus formas cuaternizadas; gomas naturales, tales como ésteres de alginato, carragenina, xantanos, agar-agar, pectinas, ácido péctico, y gomas naturales tales como goma arábica, goma de tragacanto y goma karaya, gomas guar y gomas guar cuaternizadas; gelatina, hidrolizados de proteínas y sus formas cuaternizadas; polímeros y copolímeros sintéticos, tales como poli(vinilpirrolidona-co-acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo), poli(ácido met-acrílico), poli(ácido maleico), poli(alquil(met)acrilato-co-ácido (met)acrílico), copolímero de poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), copolímero de poli(óxido de alquilenol), poli(vinilmetiléter), poli(viniléter-co-anhídrido maleico), y similares, así como poli(etilenimina), poli((met)acrilamida), poli(óxido de alquilenol-co-dimetilsiloxano), poli(amino dimetilsiloxano), y similares, y sus formas cuaternizadas;

Las microcápsulas según la presente invención se caracterizan además por una relación nominal entre la cubierta y la masa del núcleo menor que el 15%, preferentemente menor que el 10% y de la forma más preferente menor que

el 5%. Por lo tanto, las microcápsulas pueden tener cubiertas extremadamente delgadas y frágiles.

La relación cubierta-núcleo se obtiene mediante la medición de la cantidad eficaz de microcápsulas de aceite de perfume encapsuladas que se han lavado previamente con agua y separado por filtración. Esto se logra mediante la extracción de la torta húmeda de microcápsulas mediante extracción con disolventes potenciada con microondas y el posterior análisis por cromatografía de gases del extracto.

En comparación con las microcápsulas aminoplásticas de la técnica anterior, las microcápsulas y las suspensiones de microcápsulas de la presente invención muestran la ventaja de estar esencialmente libres de formaldehído libre o naciente. Esto significa que, cuando se añaden y se almacenan durante meses en productos de consumo ácidos, dichas microcápsulas y suspensiones no liberan formaldehído libre. Por lo tanto, no es necesaria la utilización de secuestrantes de formaldehído.

Adicionalmente, la utilización de un terpolímero aminoplástico que contiene restos de polioles, y, especialmente, restos de polioles aromáticos, conduce a un número de ventajas inesperadas en comparación con la técnica anterior, por ejemplo:

- las microcápsulas tienen la capacidad de adaptarse a una gama mucho más amplia de composiciones de fragancia que previamente ha sido el caso, incluyendo las composiciones de fragancia cuya encapsulación ha sido difícil o incluso imposible mediante métodos conocidos,
- la cantidad total del material de la cubierta requerida para construir una microcápsula estable se reduce considerablemente, lo que da lugar a paredes más delgadas de las cápsulas y a un equilibrio entre fragilidad y estabilidad mucho mejor del que hasta ahora ha sido alcanzable. Esto conduce a una retención de perfume sorprendentemente alta, en comparación con el espesor muy pequeño de la pared de la microcápsula,
- las microcápsulas son mucho menos propensas a la plastificación por fragancias externas, no encapsuladas,
- las microcápsulas se pueden utilizar en forma aniónica, es decir, sin ningún recubrimiento catiónico, en acondicionadores para el cuidado de tejidos, sin impedir su sustantividad sobre el algodón, poliéster y otros materiales tejidos. Este es un resultado sorprendente que no se puede prever a partir de la técnica anterior.

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

Por "potencial zeta" ( $\zeta$ ) se entiende el potencial electrostático aparente generado por cualquier objeto cargado eléctricamente en solución, medido por técnicas de medición específicas. Una discusión detallada de los fundamentos teóricos y la relevancia práctica del potencial zeta se puede encontrar, por ejemplo, en "Zeta Potential in Colloid Sciences" (Robert. J. Hunter; Academic Press, Londres 1981, 1988). El potencial zeta de un objeto se mide a cierta distancia de la superficie del objeto y en general no es igual y menor que el potencial electrostático en la propia superficie. Sin embargo, su valor proporciona una medida adecuada de la capacidad del objeto para establecer interacciones electrostáticas con otros objetos presentes en la solución, tales como agentes surfactantes, polielectrolitos y superficies.

El potencial zeta es una medida relativa y su valor depende de la forma en que se mide. En el presente caso, el potencial zeta de las microcápsulas se mide mediante el denominado método de dispersión de la luz del análisis de fase, utilizando un instrumento ZetaPALS (ex Brookhaven Instruments Corporation). El potencial zeta de un objeto dado puede depender también de la cantidad de iones presentes en la solución. Los valores del potencial zeta especificados en la presente solicitud se miden en agua desionizada, en la que solo los contraiones de las microcápsulas cargadas están presentes.

Por "potencial zeta absoluto" ( $|\zeta|$ ) se entiende el valor absoluto del potencial zeta sin referencia a su signo (positivo o negativo). Por lo tanto, los objetos cargados negativamente que tienen un potencial zeta de -10 mV y las especies cargadas positivamente que tienen un potencial zeta de +10 mV tienen el mismo potencial zeta absoluto.

En una realización particular, una composición que utiliza las microcápsulas descritas anteriormente se caracteriza por su capacidad para liberar microcápsulas para acondicionadores para el cuidado del material textil, teniendo las microcápsulas un potencial zeta de negativo que varía entre - 0,1 mV y - 100 mV cuando se dispersa en agua desionizada.

Las microcápsulas son muy frágiles, con lo que se entiende la capacidad de las microcápsulas secas según la presente invención para romperse y liberar el perfume encapsulado bajo la acción de una fuerza de rotura normal no superior a 9 mN, para las microcápsulas que tienen un diámetro de 60 micrómetros, y no superior a 3 mN, para las microcápsulas que tienen un diámetro de 35 micrómetros, que corresponde a una presión de rotura no superior a  $6 \times 10^6$  MPa. Típicamente, la presión de rotura de las microcápsulas según la presente invención no supera los valores de 1 a 10 MPa, preferentemente de 4 a 7 MPa. Tanto la fuerza de rotura como la presión de rotura se pueden medir mediante diversos métodos, tales como una prueba de nanoindentación, o una prueba de rotura osmótica. Estas fuerzas mencionadas anteriormente se refieren a las que se aplican actualmente a una prenda de ropa cuando se

pliega, se pone, se utiliza o se saca.

Una prueba típica de nanoindentación se realiza del siguiente modo: la suspensión de microcápsulas en suspensión se diluye con agua desionizada y se aplica a un soporte de aluminio pulido y limpiado con plasma ( $N_2/O_2$ ). Después de la evaporación del agua, el soporte que tiene microcápsulas discretas sobre su superficie se transfiere a un MTS nanoindentador XP equipado con un cuerpo indentador de punta plana de diamante de 60 micrómetros. Todas las pruebas de compresión se realizan en el modo de desplazamiento controlado con una velocidad de desplazamiento de 100 nanómetros/segundo. Las curvas de carga frente a desplazamiento se miden para obtener la fuerza de rotura ( $F_{crit}$ ) y el desplazamiento crítico ( $h_{crit}$ ) a la rotura.

Por "microcápsula seca" se entiende las microcápsulas que se han sometido a las condiciones de secado habituales, tales como las que prevalecen durante el secado al aire libre o el secado en secadora de tambor.

Las microcápsulas que contienen perfume para su utilización en acondicionadores para el cuidado de material textil acuosos líquidos constituyen una realización concreta de la presente invención y normalmente se obtienen mediante el siguiente proceso:

1. Formar una emulsión de aceite en agua del perfume con agitación con cizallamiento de moderado a alto en presencia de estabilizante polimérico, de modo que la velocidad de la agitación y la geometría del mezclador se definen como una función del intervalo de tamaño de la microcápsula promedio deseado y de la distribución del tamaño de la microcápsula. Estas cuestiones están bien dentro de la experiencia en la técnica habitual.
2. Añadir la poliamina y al menos un compuesto de metileno sustituido, tal como se ha descrito anteriormente,
3. Ajustar el pH a un intervalo de 1 a 7, dependiendo de la reactividad del compuesto de metileno sustituido, mediante la adición de un ácido de Bronsted, tal como ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, y similares;
4. Al tiempo que se realiza la etapa 3, añadir poliol aromático al medio de reacción, al principio, al final o de forma continua durante la etapa 3; esto forma la cubierta de la microcápsula,
5. Calentar a una temperatura comprendida entre 75°C y 90°C durante de 1 a 5 horas para curar la cubierta,
6. Enfriar el sistema hasta temperatura ambiente.

En una composición típica según la presente invención, la cantidad típica de aceite de perfume añadido al medio de reacción que forma el terpolímero está entre el 15 y el 50% en peso, preferentemente entre el 25 y el 40% en peso, de la forma más preferente entre el 35 y el 40% en peso de la mezcla total. El intervalo de composición de los otros ingredientes que entran en la microencapsulación se da más adelante para una concentración nominal de perfume del 38% en peso. Sin embargo, será evidente para un experto en la materia que la modificación de este nivel de aceite de perfume nominal requerirá la optimización de los niveles de los otros ingredientes.

Por lo tanto, para una concentración de aceite de perfume nominal del 38% en peso, la composición de los ingredientes restantes en el medio de reacción será, preferentemente, como sigue:

- del 1 al 10% en peso, preferentemente del 2 al 8% en peso y, de la forma más preferente, del 3 al 4% en peso de poliaminas,
- del 0,1 al 3% en peso, preferentemente del 0,3 al 2% en peso y, de la forma más preferente, del 0,5 al 1,5% en peso de polioles aromáticos,
- del 1% al 10% en peso, preferentemente del 2% al 8% en peso y, de la forma más preferente, del 3% al 4% del compuesto de metileno sustituido,
- del 0,1 al 3% en peso, preferentemente del 0,3 al 2% en peso y, de la forma más preferente, del 0,5 al 1,5% en peso del polímero estabilizante.

siendo el resto agua.

Los materiales de fragancia para su uso en las composiciones de la presente invención pueden seleccionarse de productos naturales, tales como aceites esenciales, absolutos, resinoides, resinas, hormigones, y componentes de perfume sintéticos, tales como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, acetales, cetales y nitrilos, incluyendo compuestos saturados e insaturados, compuestos alifáticos, carbocíclicos y heterocíclicos, o precursores de cualquiera de los anteriores. Otros ejemplos de composiciones odorantes que pueden utilizarse se describen en H 1468 (Registro de la presente invención Estatutario de Estados Unidos).

Los ejemplos de componentes de fragancia preferentes son cualquiera de dichas fragancias seleccionadas entre Agrumex, Aldron, Ambrettolida, ambroxano, cinamato de bencilo, salicilato de bencilo, Boisambrene, cedrol, acetato de cedrilo, celestolida/crisolida, cetalo, etoxalato de citronelilo, fixal, fixolida, galaxolido, acetato de madera de guaiaco, salicilato de cis-3-hexenilo, aldehído hexilcinámico, salicilato de hexilo, Iso E super, benzoato de linalilo, cinamato de linalilo, acetato de linalilfenilo, Javanol, metilcedrilcetona, Moskene, almizcle, cetona de almizcle, almizcle tibetano, almizcle xilol, acetato miraldilo, acetato nerolidilo, novalida, Okoumal, caprilato de para-cresilo, acetato de para-cresilfenilo, Phantolid, cinamato de feniletilo, salicilato de feniletilo, cristales de rosa, rosón, Sandela, tetradecanitrilo, tibetolida, traseolida, trimofix O, 2-metil-pirazina, acetaldehído feniletilpropilacetal,

acetofenona, alcohol C6 (de aquí en adelante, la notación Cn comprende todas las sustancias que tienen n átomos de carbono y una función hidroxilo), alcohol C8, aldehído C6 (de aquí en adelante, la notación Cn abarca todos los isómeros que tienen n átomos de carbono y una función aldehído), aldehído C7, aldehído C8, aldehído C9, aldehído nonenílico, glicolato de alilamilo, caproato de alilo, butirato de amilo, aldehído anísico, benzaldehído, acetato de bencilo, bencilacetona, alcohol bencílico, butirato de bencilo, formiato de bencilo, isoalerato de bencilo, éter metilbencílico, propionato de bencilo, acetato de bergamilo, acetato de butilo, alcanfor, 3-metil-5-propil-2-ciclohexenona, aldehído cinámico, cis-3-hexenol, acetato de cis-3-hexenilo, formiato de cis-3-hexenilo, isobutirato de cis-3-hexenilo, propionato de cis-3-hexenilo, tiglato de cis-3-hexenilo, citronelal, citronelol, nitrilo de citronelilo, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, aldehído cumínico, ciclal C, éster de (ciclohexiloxi)-2-propenilo de ácido acético, damascenona, alfa-damascona, beta-damascona, formiato de beta-naftilo decahidro, malonato de dietilo, dihidro-jasmona, dihidro-linalool, dihidro-mircenol, dihidroterpineol, antranilato de dimetilo, dimetilbencil carbinol, acetato de dimetilbencil carbinilo, dimetiloctenona, dimetol, dimircetol, estragol, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, heptoato de etilo, etilinalool, salicilato de etilo, butirato de etil-2-metilo, eucaliptol, eugenol, acetato de fenchilo, alcohol fenchílico, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3-dioxano, 2-octinoato de metilo, 4-isopropilciclohexanol, 2-sec-butilciclohexanona, acetato de estiralilo, nitrilo de geranilo, acetato de hexilo, alfa-ionona, acetato de isoamilo, acetato de isobutilo, isociclocitral, dihidroisojasmona, isomentona, isopentirato, isopulegol, cis-jasmona, levocarvona, fenilacetaldéhidó glicerilacetel, éster de 3-hexenilmetilo de ácido carbínico, 1-metil-ciclohexa-1,3-dieno, linalool, óxido de linalool, pentanoato de éster de 2-etiletilo, 2,6-dimetil-5-heptenal, mentol, mentona, metilacetofenona, metilamilcetona, benzoato de metilo, aldehído alfa-metilcinámico, metilheptenona, metilhexilcetona, metil para-cresol, acetato de metilfenilo, salicilato de metilo, neral, nerol, 4-terc-pentil-ciclohexanona, para-cresol, acetato de para-cresilo, para-t-butilciclohexanona, paratoluilaldehído, fenilacetaldéhidó, acetato de feniletilo, alcohol feniletílico, butirato de feniletilo, formiato de feniletilo, isobutirato de feniletilo, propionato de feniletilo, acetato de fenilpropilo, aldehído de fenilpropilo, tetrahidro-2,4-dimetil-4-pentil-furano, 4 metil-2-(2-metil-1-propenil)tetrahidropirano, oxima de 5-metil-3-heptanona, propionato de estiralilo, estireno, 4-metilfenilacetaldéhidó, terpineol, terpinoleno, tetrahidro-linalool, tetrahidro-mircenol, trans-2-hexenal y viridina.

En una realización preferente de la presente invención, la fragancia encapsulada comprende, como mínimo, el 70% en peso de componentes de fragancia que tienen un factor de pérdida superior a  $10^2$  Pa ppm, de la forma más preferente superior a  $10^4$  Pa ppm. El término "factor de pérdida" se refiere a un parámetro que está relacionado con las pérdidas de material de fragancia durante el secado y se define como el producto de la presión de vapor del componente puro (Pa) y la solubilidad en agua (ppm) a temperatura ambiente. Los datos de las presiones de vapor y de la solubilidad en agua para los componentes de fragancia disponibles en el mercado son bien conocidos y, por lo tanto, el factor de pérdida para un componente de fragancia dado puede calcularse fácilmente. Como alternativa, las mediciones de la presión de vapor y la solubilidad en agua pueden tomarse fácilmente utilizando técnicas bien conocidas en la materia. La presión de vapor de los componentes de fragancia puede medirse utilizando cualquiera de las técnicas cuantitativas de análisis en el espacio de cabeza conocidas, véase, por ejemplo, Mueller y Lamparsky en *Perfumes: Art, Science and Technology*, Capítulo 6 "The Measurement of Odors", páginas 176–179 (Elsevier 1991). La solubilidad en agua de las fragancias puede medirse según técnicas conocidas en la materia para la medición de materiales poco solubles en agua. Una técnica preferente implica la formación de una solución saturada de un componente de fragancia en agua. Un tubo con una membrana dializada se coloca en la solución de tal manera que después del equilibrio se forma una solución idealizada dentro del tubo. El tubo puede retirarse y la solución de agua en él se extrae con un disolvente orgánico adecuado para retirar el componente de fragancia. Por último, el componente de fragancia extraído puede concentrarse y medirse, por ejemplo, utilizando cromatografía de gases. Otros métodos de medición de fragancias se dan a conocer en Gygax y otros, *Chimia* 55 (2001) 401–405.

Las fragancias preferentes que tienen un factor de pérdida alto pueden seleccionarse de 2-metil-pirazina, acetaldéhidó feniletilpropilacetel, acetofenona, alcohol C6 (de aquí en adelante, la notación Cn comprende todas las sustancias que tienen n átomos de carbono y una función hidroxilo), alcohol C8, aldehído C6 (de aquí en adelante, la notación Cn abarca todos los isómeros que tienen n átomos de carbono y una función aldehído), aldehído C7, aldehído C8, aldehído C9, aldehído nonenílico, glicolato de alilamilo, caproato de alilo, butirato de amilo, aldehído anísico, benzaldehído, acetato de bencilo, bencilacetona, alcohol bencílico, butirato de bencilo, formiato de bencilo, isoalerato de bencilo, éter metilbencílico, propionato de bencilo, acetato de bergamilo, acetato de butilo, alcanfor, 3-metil-5-propil-2-ciclohexenona, aldehído cinámico, cis-3-hexenol, acetato de cis-3-hexenilo, formiato de cis-3-hexenilo, isobutirato de cis-3-hexenilo, propionato de cis-3-hexenilo, tiglato de cis-3-hexenilo, citronelal, citronelol, nitrilo de citronelilo, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, aldehído cumínico, ciclal C, éster de (ciclohexiloxi)-2-propenilo de ácido acético, damascenona, alfa-damascona, beta-damascona, malonato de dietilo, dihidro-jasmona, dihidro-linalool, dihidro-mircenol, dihidroterpineol, antranilato de dimetilo, dimetilbencil carbinol, acetato de dimetilbencil carbinilo, dimetiloctenona, dimetol, dimircetol, estragol, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, benzoato de etilo, heptoato de etilo, etilinalool, salicilato de etilo, butirato de etil-2-metilo, eucaliptol, eugenol, acetato de fenchilo, alcohol fenchílico, 4-fenil-2,4,6-trimetil-1,3-dioxano, 2-octinoato de metilo, 4-isopropilciclohexanol, 2-sec-butilciclohexanona, acetato de estiralilo, nitrilo de geranilo, acetato de hexilo, alfa-ionona, acetato de isoamilo, acetato de isobutilo, isociclocitral, dihidroisojasmona, isomentona, isopentirato, isopulegol, cis-jasmona, levocarvona, fenilacetaldéhidó glicerilacetel, éster de 3-hexenilmetilo de ácido carbínico, 1-metil-ciclohexa-1,3-dieno, linalool, óxido de linalool, 2,6-dimetil-5-heptenal, mentol, mentona, metilacetofenona, metilamilcetona, benzoato de metilo, aldehído alfa-metilcinámico, metilheptenona, metilhexilcetona, metil para-cresol, acetato de metilfenilo, salicilato de metilo, neral, nerol, 4-terc-pentil-ciclohexanona, para-cresol, acetato de para-cresilo, para-t-

5 butilciclohexanona, paratoluilaldehído, fenilacetaldéido, acetato de feniletilo, alcohol fenilético, butirato de feniletilo, formiato de feniletilo, isobutirato de feniletilo, propionato de feniletilo, acetato de fenilpropilo, aldehído de fenilpropilo, tetrahidro-2,4-dimetil-4-pentil-furano, 4 metil-2-(2-metil-1-propenil)tetrahidropirano, oxima de 5-metil-3-heptanona, propionato de estirililo, estireno, 4-metilfenilacetaldéido, terpineol, terpinoleno, tetrahidro-linalool, tetrahidro-mircenol, trans-2- hexenal, y Viridina.

10 En una realización específica adicional de la presente invención, los componentes de fragancia pueden tener un valor de olor mayor que 10.000. El valor de olor se define como la concentración del espacio de cabeza estándar  $HS_i^o$  de odorante en equilibrio termodinámico con este odorante en el estado estándar (278,15 K, 1 atmósfera), expresada en microgramos/1 espacio de cabeza, dividido por el umbral olfativo de este odorante (en microgramos/1 espacio de cabeza) tal como se mide mediante olfatometría. La concentración del espacio de cabeza estándar está relacionada con la presión de vapor del ingrediente puro mediante la ecuación:

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

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

20 También se pueden dar a conocer precursores de componentes de fragancia en materiales de fragancia en la presente invención. Los precursores son compuestos que, tras la escisión en condiciones activadoras tales como luz, enzimas, temperatura elevada o valores de pH ácidos o alcalinos, proporcionan compuestos que tienen características de fragancia.

25 Además, se pueden utilizar otros materiales organolépticos mezclados con ingredientes de fragancia, por ejemplo, agentes de enmascaramiento del olor, repelentes de insectos y similares.

La cantidad de fragancia que se puede microencapsular es, generalmente, superior al 85% en peso e incluso superior al 95% en peso, basado en material seco, con un rendimiento de microencapsulación cercano o superior al 80% en peso, incluso para los componentes muy volátiles que tienen un factor de pérdida de más de  $10^2$  Pa ppm.

30 En una realización específica adicional, del 1% al 100%, preferentemente del 20% al 90% y, de la forma más preferente, del 25% al 75% de los componentes de fragancia pueden tener un clogP, el logaritmo del coeficiente de reparto en octanol/agua calculado, el valor no es mayor que 4,5, preferentemente entre 2 y 4,5, de la forma más preferente entre 3 y 4,5.

35 La cantidad de composición de fragancia utilizada en los productos o artículos perfumados según la presente invención puede variar según la aplicación particular en la que se utiliza y de la carga de fragancia en la composición de fragancia. Para aplicaciones de lavandería, se puede utilizar una composición de fragancia en cantidades de 0,01 a 3% en peso de material de fragancia en base al peso total del producto de cuidado de la ropa.

40 Las microcápsulas según la presente invención son especialmente útiles en el cuidado personal y el cuidado del hogar, productos de lavado y de limpieza, tales como jabones, champús, cremas para el cuidado de la piel, detergentes para ropa, acondicionadores de materiales textiles, líquidos para lavaplatos, abrillantadores de muebles y similares. Por consiguiente, la presente invención da a conocer un producto para los cuidados personales, un producto doméstico, un producto de lavado o un producto de limpieza, que comprende una composición que comprende microcápsulas como se ha definido anteriormente.

45 A continuación se expone una serie de ejemplos que sirven para ilustrar realizaciones de la presente invención. Se entenderá que estos ejemplos son ilustrativos y la presente invención no ha de considerarse restringida a los mismos.

50 **Ejemplo 1: Preparación de microcápsulas**

### 1.1 Preparación de cápsulas según la técnica anterior

55 El siguiente ejemplo ilustra la formación de microcápsulas modificadas de melamina-formaldehído, utilizando resorcinol como comonomero. A 250 g de agua se añadieron 24,17 g de Lupasol PA140 (ex BASF), 26,25 g de Luracoll SD (ex BASF) en un reactor con camisa de 1 l. La velocidad de agitación se ajustó para alcanzar el tamaño de partículas requerido y la mezcla se calentó a una primera temperatura (35°C). A continuación, se añadieron 200 g del perfume de prueba (tabla I) a la mezcla, que se mantuvo en agitación continua para permitir la formación de una emulsión. La polimerización se inició ajustando el valor de pH a 3,5 utilizando una solución al 10% de ácido fórmico. Se añadieron 12 g de resorcinol (solución al 30% en agua). A continuación, se elevó la temperatura de reacción a 75°C durante 90 minutos, a fin de lograr la reticulación completa de la cubierta de la microcápsula (curado). Después de 1 hora de curado, el valor del pH se ajustó a pH 3,5 utilizando ácido fórmico. Después de 90 minutos, la reacción

se enfrió y el valor de pH se ajustó a 9,3 utilizando amoniaco.

Tabla I: Composición de aceite de perfume de ensayo

Ingrediente de fragancia	Porcentaje en la fórmula
Verdox	4,86
Aldehído anísico	0,73
Benzofenona	1,46
Acetato de bencilo	0,59
Salicilato de bencilo	2,88
Beta-ionona	18,85
Beta-pineno	0,45
Brasilato etileno	0,59
Salicilato de cis-3-hexenilo	0,45
Cumarina	0,59
Ciclal C	2,25
Eugenol	0,59
Galbanona	3,47
Habanolida	0,59
Hediona	0,59
Acetato de hexilo	1,73
Aldehído hexilcinámico	5,76
Iso E súper	11,01
Isoraldeína	5,10
Lilial	5,83
Linalol	1,35
Acetato de linalilo	1,46
Nectarilo	3,47
Oranger	2,88
Beta-decalactona	3,47
Alcohol feniletílico	2,32
Acetato de prenilo	1,04
Rosacetol	1,15
Rosaphen	0,87
Tibetolida	0,59
Acetato de verdilo	11,28
Propionato de verdilo	0,87
Vertofix	0,87
Total	100,00

5

## 1.2 Utilizando precondensado de dimetoxietanal-melamina

El siguiente ejemplo ilustra la formación de microcápsulas a base de melamina según la presente invención, utilizando precondensado de dimetoxietanal-melamina como fuente de restos de terpolímero de metileno, utilizando un terpolímero que comprende varios comonomeros seleccionados de compuestos amino, polioles alifáticos, aromáticos y poliméricos. A 250 g de agua en un reactor con camisa de 1 l se añadieron 8,10 g de Gantrez AN 169 BF (ex ISP) y se calentó hasta 80 °C durante 45 minutos hasta obtener una solución transparente. Se añadieron una solución de 55,89 g de Highlink CDO (ex Clariant) y 20,4 g de resorcinol (solución al 30%). La velocidad de agitación se ajustó para alcanzar el tamaño de partículas requerido y la mezcla se calentó a una primera temperatura (35°C). A continuación se añadieron 200 g del perfume de prueba a la mezcla, que se mantuvo en agitación continua para permitir la formación de una emulsión. La polimerización se inició ajustando el valor de pH a 5,2 utilizando una solución al 10% de ácido fórmico. A continuación, se elevó la temperatura de reacción a 75°C durante 90 minutos, a fin de lograr la reticulación completa de la cubierta de la microcápsula (curado). Después de 1 hora de curado, el

10

15

valor del pH se ajustó a pH 3,5 utilizando ácido fórmico. Después de 90 minutos, la reacción se enfrió y el valor de pH se ajustó a 8 utilizando amoniaco.

### 1.3 Utilizando metilgloxilatemetilhemiacetal (GMHA)

5 El siguiente ejemplo ilustra la formación de nuevas microcápsulas a base de melamina libre de formaldehído según la presente invención, utilizando GMHA como fuente de restos de terpolímero de metileno. Una mezcla de 20,4 g de melamina, 18 g de GMHA (ex. DSM) 5,6 g de resorcinol y 12 g de agua se calentaron hasta 80°C durante 10 minutos hasta obtener una solución transparente. Por separado se preparó una emulsión que comprendía 200 g de agua, 200 g de perfume de ensayo y 2 g del estabilizante de polímero en un reactor de camisa de 1 l. La velocidad de agitación se ajustó para alcanzar el tamaño de partículas requerido y la mezcla se calentó a una primera temperatura (35°C). Después de añadir la solución de melamina, GMHA y resorcinol, la temperatura de reacción se elevó a 80°C con el fin de iniciar la polimerización. Después de 240 minutos, la reacción se enfrió hasta temperatura ambiente.

#### Ejemplo 2: Determinación de formaldehído

15 El nivel de formaldehído libre residual en la suspensión de microcápsulas se determina mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con arreglo al método 8315A de la Agencia de Protección Ambiental (EPA). A este respecto, en función de la cantidad prevista de formaldehído libre, se pesan de 100 mg a 1 g de la suspensión en un matraz de 10 ml y el volumen se completa con agua. La solución/suspensión se expone durante 10 minutos para un baño de ultrasonidos. Las microcápsulas se separan de la fase líquida mediante filtración o centrifugación. La derivatización del formaldehído libre se consigue mediante la mezcla de 3 µl de la fase líquida con 6 µl de una solución de 2,4-dinitro-fenilhidracina DNPH al 1% en peso en acetonitrilo.

20 El análisis se lleva a cabo mediante la inyección de esta mezcla en un sistema de HPLC Agilent 1100 equipado con un detector de matriz de diodos UV (DAD). Los resultados típicos se resumen en la tabla I.

Tabla I: Impacto de la selección del resto de metileno sobre el nivel de formaldehído total.

Nº de muestra	Nivel de HCHO en la suspensión [ppm]
Ejemplo 1.1	370
Ejemplo 1.2	No detectable
Ejemplo 1.3	No detectable

30

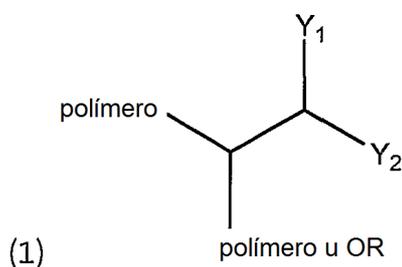
## REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas que comprenden un núcleo de fragancia y una cubierta de polímero aminoplástico, siendo la composición de la cubierta del 75-100% de una resina termoestable que comprende el 50-90%, preferentemente el 60-85%, de un terpolímero y del 10-50%, preferentemente del 10-25%, de un estabilizante polimérico; comprendiendo el terpolímero:

- (a) del 20-60%, preferentemente del 30-50% de restos derivados de al menos una poliamina;  
 (b) del 3-50%, preferentemente del 5-25% de restos derivados de al menos un poliol; y  
 (c) del 20-70%, preferentemente del 40-60% de restos de metileno sustituidos,

comprendiendo además, opcionalmente, las microcápsulas hasta el 25%, preferentemente hasta el 10% de un polímero catiónico;

los restos de metileno sustituidos tienen la fórmula general (1)

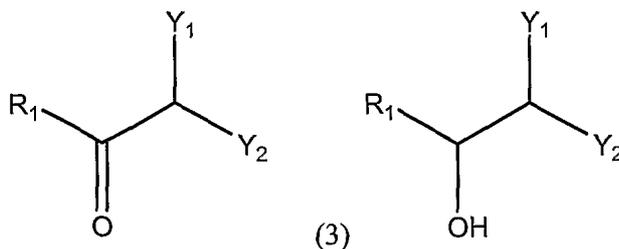


en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo e Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son sustituyentes seleccionados de grupos aceptores sigma, grupos alquino y sulfonatos metálicos.

2. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que los restos de poliamina derivan de al menos uno de urea, melamina, 2,4-diamino-1,3,5-triazina 6-sustituída y glucolurilo.

3. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que los restos de poliol derivan de al menos uno de fenol, 3,5-dihidroxitolueno, bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, xilenol, polihidroxinaftaleno, polifenoles producidos por la degradación de celulosa y ácidos húmicos, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano, pentaeritritol, sorbitol y azúcares.

4. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que los restos de metileno sustituido derivan de al menos un compuesto que tiene una fórmula seleccionada de las fórmulas (2) y (3).



en la que R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo e Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> son sustituyentes seleccionados de grupos aceptores sigma, grupos alquino y sulfonatos metálicos.

5. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que el estabilizante polimérico es un polielectrolito aniónico.

6. Microcápsulas, según la reivindicación 1, en las que hay presente un polímero catiónico, seleccionado del grupo que consiste en derivados de celulosa catiónica, gomas cuaternizadas, polietilenimina, poliacrilatos catiónicos y acrilamidas, gelatina e hidrolizados de proteínas cuaternizadas y siliconas de amino cuaternizadas.

7. Producto con fragancia para el cuidado personal, del hogar, de lavado y de limpieza, que comprende microcápsulas, según la reivindicación 1.

8. Producto, según la reivindicación 7, seleccionado entre detergentes sólidos y líquidos para lavandería y

suavizantes y acondicionadores líquidos de materiales textiles.

9. Producto, según la reivindicación 8, en el que el producto contiene perfume libre.

5 10. Producto, según la reivindicación 9, en el que el perfume libre difiere en cuanto a resistencia y/o calidad del perfume encapsulado.

11. Acondicionador de materiales textiles, según la reivindicación 8, en el que las microcápsulas están presentes en una forma aniónica.

10