

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 980**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/11** (2006.01)  
**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61Q 13/00** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**C11D 3/00** (2006.01)  
**C11D 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2010** **E 10305637 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2397120**

54 Título: **Microcápsulas de núcleo-corteza que contienen fragancia**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.01.2017**

73 Titular/es:

**TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION  
(100.0%)  
37-1, Kamata 5-chome, Ohta-ku  
Tokyo 144-8721, JP**

72 Inventor/es:

**AUSSANT, EMMANUEL;  
FRASER, STUART y  
WARR, JONATHAN**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques  
o Bemerkungen) en el folleto original publicado  
por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 597 980 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 de núcleo-corteza que contienen fragancia

**Campo técnico de la invención**

5 La invención se refiere a composiciones de fragancia incorporadas en el núcleo de microcápsulas de tipo núcleo-corteza para controlar la administración y liberación de fragancia y opcionalmente otros agentes beneficiosos, cuando se usan como componentes en productos para el hogar, de lavandería, de cuidado personal y cosméticos líquidos. Más específicamente, la invención se refiere a microcápsulas en las que la composición de la pared se forma a partir de materiales de partida predominantemente de baja densidad.

10 La invención se refiere además al uso de estas microcápsulas en productos líquidos de consumo, especialmente productos de limpieza, productos de lavandería y de cuidado personal y productos cosméticos, especialmente líquidos pseudoplásticos y espesados.

**Antecedentes de la invención**

15 Se sabe cómo encapsular perfumes insolubles en agua u otros materiales sin fragancia en cápsulas pequeñas denominadas a menudo microcápsulas, que tienen típicamente diámetros de entre 1 y 1000 micrómetros (micrones,  $\mu\text{m}$ ), por una variedad de motivos relacionados con la protección, la administración y la liberación del perfume u otros materiales beneficiosos de productos de consumo.

20 Las microcápsulas se describen en Kirk Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology, 5.º edición. Un tipo de microcápsula, denominada microcápsula de pared o corteza o núcleo-corteza, comprende una corteza generalmente esférica de agua y materiales insolubles en aceite, típicamente un material polimérico de red, en el que están contenidos el perfume u otro material hidrófobo.

25 Las microcápsulas se pueden preparar mediante muchos tipos de reacciones químicas y reactivos diferentes. Muchas de las reacciones usadas para preparar los polímeros se pueden adaptar para preparar las paredes de microcápsula. Entre las reacciones químicas más comunes usadas para preparar las microcápsulas que tienen tamaños de partícula superiores a 1  $\mu\text{m}$  están: reacciones de condensación, tales como las que implican aldehídos, tales como formaldehído o glutaraldehído y compuestos de amina o fenólicos, tales como melamina, urea o resorcinol. Las microcápsulas de este tipo se usan actualmente en productos para el hogar. La coacervación es otra técnica de encapsulación que se usa ampliamente para formar microcápsulas en la que los polímeros preformados reaccionan juntos de forma que el producto sea insoluble en ambas fases acuosa u oleosa y forma una corteza protectora en la interfase de una emulsión de aceite y agua. La polimerización interfacial es una opción adicional e implica la reacción de compuestos solubles en aceite con compuestos solubles en agua para formar una red de polímeros que son insolubles tanto en agua como en aceite. Los ejemplos de dichas reacciones son los cloruros de ácido solubles en aceite, como el cloruro de ditereftaloilo, que reaccionan con aminas solubles en agua para formar las paredes de la corteza. La polimerización por radicales libres de compuestos insaturados como compuestos vinílicos, acrílicos o estirénicos es otra manera de producir microcápsulas y se está volviendo cada vez más importante, ya que los fabricantes o bien tratan de evitar los compuestos considerados como inseguros de alguna manera o bien resuelven los problemas encontrados con otros tipos de microcápsulas. Los expertos en la técnica reconocen que es posible combinar estos diversos procedimientos de formación de pared de microcápsula para bien formar capas secuenciales de paredes de microcápsula o bien formar una sola pared usando combinaciones de reacciones o formación posterior de la cápsula para añadir materiales adicionales para modificar las propiedades de la pared.

40

45 Las microcápsulas actuales no son del todo satisfactorias. El procedimiento de fabricación puede dejar cantidades residuales de productos químicos como formaldehído en el producto, lo cual es indeseable. También se sabe que el contenido de las microcápsulas se puede filtrar durante el almacenamiento en el producto. Por estas y otras razones, los fabricantes siguen buscando procedimientos mejorados de producción de microcápsulas. La presente invención se ocupa de otro problema específico de las microcápsulas en productos líquidos, el de mantener una dispersión de microcápsulas homogénea en un producto líquido. Dependiendo del tamaño de las microcápsulas, la viscosidad de la fase líquida y la diferencia de densidad entre la fase líquida y las microcápsulas, este problema puede ser más o menos grave. Las microcápsulas que contienen aceites de fragancia, hechas mediante cualquier procedimiento en el que los materiales de partida usados para preparar la pared de microcápsula son predominantemente de baja densidad o den como resultado una cápsula de paredes delgadas pueden separarse durante el almacenamiento debido a las diferencias de densidad y puede ser difícil mantener dichas microcápsulas uniformemente dispersas en productos líquidos acuosos o densidad más alta.

50

55 Cuando dichas microcápsulas se incorporan en productos de consumo líquidos como, por ejemplo, productos de cuidado personal, tales como los champús, acondicionadores del cabello, jabones líquidos, geles de ducha, productos de lavandería, como acondicionadores de tejidos o detergentes de lavandería líquidos o limpiadores para el hogar, tales como limpiadores de superficies de cocina, pueden surgir problemas, formando espuma (subiendo a la superficie) o sedimentándose las microcápsulas con el tiempo, especialmente mientras el producto está almacenado. La formación de espuma o la sedimentación se debe a las diferencias de densidad entre la

microcápsula y el líquido circundante. Muchos limpiadores para el hogar líquidos de productos de consumo de base acuosa, productos de lavandería líquidos y productos de cuidado personal y cosméticos tienen densidades de alrededor de 1,00 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ), mientras que muchos compuestos orgánicos tienen densidades mucho más bajas de  $1,00 \text{ g/cm}^3$ . Así que una microcápsula que contiene una alta proporción de aceites de fragancia u otros aceites hidrófobos puede tener una densidad más baja que la fase líquida del producto en el que estén dispersas las microcápsulas, por lo que estas tenderán a subir o formar espuma con el tiempo. Si el material de pared de microcápsula es delgado o hecho a partir de materiales de partida de densidad más baja, este fenómeno de formación de espuma será más perceptible.

Puesto que puede no ser deseable o incluso posible preparar microcápsulas de diferente tamaño (por lo general más pequeño) para reducir la formación de espuma, ya que esto puede tener otras consecuencias, como afectar a la facilidad de rotura de las paredes para las microcápsulas que dependen de la friabilidad para la liberación de contenido. Por otra parte, se encapsula menos material en una microcápsula más pequeña que requiere proporción más alta de material de pared con respecto al contenido y un mayor número de microcápsulas para contener el mismo volumen de material de núcleo, lo cual, por consiguiente, puede afectar a los atributos del producto como el color y también el coste de fabricación. También puede ser indeseable aumentar la viscosidad del producto líquido en el que se dispersan las microcápsulas, por lo tanto, resulta ventajoso si las densidades de las microcápsulas y la fase líquida se pueden equilibrar más igualmente.

El documento EP-A-2 204 156 se refiere a microcápsulas de núcleo-corteza en las que se están encapsulados materiales de fragancia cíclicos de alta densidad. La corteza de las microcápsulas comprende principalmente una resina aminoplástica.

El documento US 2005/112152 A1 describe la adición de disolventes a las fragancias encapsuladas en microcápsulas de núcleo-corteza, pero estipula que las fragancias deban tener un ClogP superior a 3,3, preferentemente superior a 8. Está claro por el contexto que la densidad no se tuvo en cuenta en la selección de estos materiales, ya que la mayoría de los nombrados tienen densidades más bajas de  $1,0 \text{ g/cm}^3$  y los requisitos de ClogP más alto sugieren que son preferentes grupos alquilo mayores, como el tributirato de glicerilo, en lugar del triacetato de glicerilo, aunque este último es preferente como ingrediente de aumento de la densidad.

El documento EP-A-1502646 describe modificadores de la densidad para microcápsulas de coacervación para productos líquidos detergentes, pero solo describe los materiales que disminuyen la densidad de la microcápsula.

El documento WO 00/59616 también describe la modificación del contenido de las microcápsulas a fin de equilibrar la densidad con el líquido circundante. Sin embargo, los materiales sugeridos para elevar la densidad no son muy adecuados para el cuidado personal, productos para el hogar y lavandería, que son ciertas sales de alta densidad, o líquidos hidrófobos de alta densidad, como los que contienen halógenos. No es deseable, o en muchos casos permisible, incluir compuestos orgánicos halogenados en microcápsulas destinadas a productos de consumo domésticos, ya que se cree que dichos compuestos tienen efectos adversos sobre el medio ambiente y/o la salud.

El documento US 2006/0058437 A1 describe el equilibrio de las densidades de partículas de poli-alfa-olefina con recubrimientos de superficie de cera y partículas inorgánicas o minerales de relativamente alta densidad.

El documento US 2009/0035365 A1 describe la modificación de la densidad de microcápsulas que contienen fragancia usando materiales de alta densidad en el núcleo. Se ejemplifican particularmente los materiales inorgánicos tales como dióxido de titanio, aunque también se mencionan otros materiales de alta densidad, tales como aceite vegetal bromado. Aunque se reconoce que el material de pared de microcápsula contribuye a la densidad global, este documento no reconoce cuán difícil es equilibrar la densidad de una microcápsula con el líquido circundante si la pared de microcápsula está hecha de materiales de partida de baja densidad, tales como estirenos o acrilatos, en comparación con las hechas a partir de materiales de partida de densidad más alta, tales como melamina o urea y formaldehído. Esta aplicación tampoco enseña que el núcleo de la microcápsula se pueda modificar usando una combinación de ingredientes de fragancia de alta densidad y otros compuestos orgánicos de alta densidad.

Sorprendentemente, pocos compuestos orgánicos tienen densidades superiores a  $0,950 \text{ g/cm}^3$  e incluso menos que tienen densidades superiores a  $1,00 \text{ g/cm}^3$ . También se advierte que los compuestos que tienen densidades más altas tienden a comprender una proporción sustancial de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre en sus fórmulas moleculares y/o poseen anillos, como anillos aromáticos en sus estructuras químicas. Sin embargo, tales compuestos son a menudo bastante hidrófilos debido a la naturaleza polar de muchos grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. Por consiguiente, es sorprendente que tales compuestos hidrófilos se puedan encapsular de manera eficiente mediante técnicas de polimerización en emulsión.

Un requisito adicional es que las moléculas encapsuladas no se filtren desde las microcápsulas durante el almacenamiento y se ha sugerido que las moléculas más solubles en agua se filtran muy rápidamente, especialmente desde microcápsulas hechas mediante reacciones de condensación de aldehídos y aminas (véase el documento EP-A-1533364).

Así, aunque es ventajoso si las densidades de las microcápsulas se pueden equilibrar de forma muy próxima con

respecto a la densidad del producto líquido en el que se van a dispersar, esto es cada vez más difícil de conseguir para los productos líquidos, puesto que la densidad aumenta más allá de  $0,900 \text{ g/cm}^3$ , especialmente si las paredes de microcápsula se construyen a partir de materiales de baja densidad. Además, a partir de las diversas limitaciones en la pared de microcápsula como: facilidad de fabricación, robustez con respecto a la manipulación, estabilidad en el producto y liberación del contenido de la microcápsula en el momento apropiado en uso; y las limitaciones en el material del núcleo: que la fragancia deba ser de suficiente calidad e intensidad como para ser aceptable en un producto comercial de calidad superior, que deba ser estable durante la fabricación de la microcápsula y no se filtre en el almacenamiento, es sorprendente que se pueda imponer al perfumista una limitación adicional de la densidad y todavía puedan proporcionar fragancias de consumo deseables.

## 10 Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar una microcápsula de núcleo-corteza, en particular para su uso en productos personales o para el hogar líquidos que tenga una densidad en el intervalo de  $0,900 \text{ g/cm}^3$  a  $1,400 \text{ g/cm}^3$ , en la que

- la corteza (o pared) de microcápsula está libre de formaldehído y está hecha de materiales de partida de tal manera que el 50%-100% en peso de dichos materiales tiene una densidad igual o inferior a  $1,05 \text{ g/cm}^3$ ;

- el núcleo de microcápsula contiene una composición de fragancia, comprendiendo la composición:

a) un 20%-100% en peso de al menos un ingrediente de fragancia cíclico (material de categoría A) con una densidad superior a  $0,950 \text{ g/cm}^3$  y un ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00;

b) un 0%-50% en peso de al menos un compuesto orgánico soluble en aceite (material de categoría B) que tienen una densidad superior a  $0,950 \text{ g/cm}^3$ ;

c) un 0%-80% en peso de al menos un material (de categoría C) seleccionado de ingredientes de fragancia cíclicos con densidades iguales o inferiores a  $0,950 \text{ g/cm}^3$  e ingredientes de fragancia no cíclicos con densidades que pueden ser superiores o inferiores a  $0,950 \text{ g/cm}^3$ ;

donde la suma de a), b) y c) es igual a un 100%,

en la que la proporción en peso de materiales del núcleo con respecto a materiales de la corteza está en el intervalo de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1:1; y

en la que dichos materiales de partida comprenden al menos un 50% en peso, preferentemente al menos un 60% en peso, de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilatos.

Al menos un 50% en peso de la corteza de las microcápsulas está hecha de materiales (de partida) que tienen una densidad igual o inferior a  $1,05 \text{ g/cm}^3$ . Es ventajoso si al menos el 60% en peso, preferentemente al menos el 70% en peso, más preferentemente al menos el 80% en peso y especialmente preferentemente al menos el 90% en peso de los materiales tengan una densidad igual o inferior a  $1,05 \text{ g/cm}^3$ . En un aspecto preferente, la densidad de los materiales mencionados anteriormente está en el intervalo de  $0,700 \text{ g/cm}^3$  a  $1,05 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de  $0,800 \text{ g/cm}^3$  a  $1,05 \text{ g/cm}^3$ , más preferentemente en el intervalo de desde  $0,850 \text{ g/cm}^3$  a  $1,05 \text{ g/cm}^3$ .

La composición de fragancia que se encapsula en la microcápsula de la invención comprende desde un 20% a un 100% en peso de al menos un material de fragancia cíclico con una densidad superior a  $0,950 \text{ g/cm}^3$  y un ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00. Es ventajoso si la composición de fragancia comprende de un 25% a 100% en peso, preferentemente de un 30% a un 100% en peso, más preferentemente de un 40% a un 100% en peso, e incluso más preferentemente de un 50% a un 100% en peso y especialmente preferentemente de un 70% a un 100% en peso de al menos un material de fragancia cíclico con una densidad superior a  $0,950 \text{ g/cm}^3$  y un ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00. En un modo de realización, dicho al menos un material de fragancia cíclico tiene una densidad superior a  $0,950 \text{ g/cm}^3$  y hasta  $2,000 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente en el intervalo de  $1,000 \text{ g/cm}^3$  a  $1,050 \text{ g/cm}^3$  y más preferentemente de  $1,050 \text{ g/cm}^3$  a  $1,400 \text{ g/cm}^3$ . En otro modo de realización, que se puede combinar con el modo de realización anterior, dicho al menos un material de fragancia cíclico tiene un valor de ClogP en el intervalo de 1,00 a 5,00, preferentemente de 2,00 a 5,00, y más preferentemente de 2,00 a 4,50.

La microcápsula de núcleo-corteza de la invención es adecuada para su uso en productos de consumo líquidos que tienen una densidad en el intervalo de  $0,900 \text{ g/cm}^3$  a  $1,400 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de  $0,900 \text{ g/cm}^3$  a  $1,250 \text{ g/cm}^3$ ; tales productos de consumo líquidos tienen típicamente una viscosidad en el intervalo de 100 a 5.000 mPas. En un aspecto preferente de la invención, el producto de consumo líquido es un producto predominantemente acuoso.

## 50 Descripción detallada de la invención

En esta memoria descriptiva, todos los porcentajes citados son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario. Los porcentajes que se refieren a composiciones de fragancia se basan en la composición antes de la emulsión y la encapsulación y no a la composición de la fragancia encapsulada.

En este texto, "predominantemente" significa superior a un 50% en peso.

5 Un material de partida es un material añadido en la mezcla para crear la corteza o pared de microcápsula que se somete a una reacción química que implica la formación de enlaces covalentes de tal forma que la reacción no se pueda revertir en pocos minutos a temperatura ambiente mediante un procedimiento físico simple, como la dilución con agua o cambiando el pH.

En este texto, "ácido (met)acrílico" pretende significar ácido acrílico y metacrílico añadido. Asimismo '(met)acrilato' pretende significar acrilato y metacrilato.

Todos los documentos citados en esta memoria descriptiva se incorporan en el presente documento por referencia.

10 La densidad de cualquier sustancia se define como el coeficiente de su masa y volumen y se expresa en gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ). Hay disponibles varios procedimientos para determinar la densidad de las sustancias; los más comunes se describen en la Directriz de la OCDE para el ensayo de productos químicos n.º 109, adoptada por el Consejo el 27/07/1995. El documento ASTM D4052 describe el procedimiento para medir las densidades de un líquido usando un densímetro digital que usa el principio de tubo en U oscilante.

15 Por lo tanto, las densidades de los ingredientes líquidos se pueden medir a 20 °C o 25 °C siguiendo el procedimiento de ASTM D4052, usando, por ejemplo, un densímetro digital Mettler Toledo DR40 o un picnómetro. Las densidades para materiales con puntos de fusión por encima de 35 °C pueden medirse por otros procedimientos como es bien conocido por los expertos en la técnica.

20 La densidad es una proporción de dos valores medidos y, de este modo, sujetos a sesgo y a variación dependiendo de los procedimientos y condiciones de prueba usados. La reproducibilidad con un densímetro digital es de menos de 0,001  $\text{g/cm}^3$  y el sesgo también es de menos de 0,001  $\text{g/cm}^3$  en comparación con un procedimiento de picnómetro. Así, para los propósitos de la presente memoria descriptiva, las densidades solo se citan con tres posiciones decimales y la cuarta posición decimal se redondea hacia arriba o hacia abajo de acuerdo con la convención habitual. En el caso de valores en disputa para muestras líquidas a temperatura ambiente, el densímetro digital es el procedimiento designado para la determinación de la densidad como se describe en el documento ASTM D4052.

25 En la presente memoria descriptiva, el término "alta densidad", cuando se usa para materiales del núcleo, se usa para densidades superiores a 0,950  $\text{g/cm}^3$  y hasta 2,000  $\text{g/cm}^3$ . El término "baja densidad", cuando se usa en el contexto de materiales de partida de pared de microcápsula, significa materiales que tienen densidades en el intervalo de 0,700  $\text{g/cm}^3$  a 1,05  $\text{g/cm}^3$ .

30 Las viscosidades se miden a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield LVT con husillo n.º 3 a 30 rpm.

35 Para el propósito de la presente memoria descriptiva, el término "compuesto orgánico" significa un compuesto químico que contiene solamente átomos de entre, pero sin contener necesariamente todos: carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y cloro. Un compuesto orgánico de alta densidad es un compuesto que consiste en átomos de entre el grupo de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y cloro, que tiene una densidad superior a 0,950  $\text{g/cm}^3$ , preferentemente superior a 1,000  $\text{g/cm}^3$  e incluso más preferentemente superior a 1,050  $\text{g/cm}^3$ .

40 El término cíclico o la palabra anillo en el contexto de estructura molecular en la presente memoria descriptiva se refiere a una serie de átomos que forman un anillo cerrado en una molécula, por ejemplo, ciclohexano, en lugar del compuesto alifático de cadena abierta hexano. Los anillos aromáticos son aquellos que se pueden someter a reacciones de sustitución electrófila en lugar de reacciones de adición que se producen con compuestos insaturados no aromáticos. También se pueden definir como anillos planos que tienen  $(4n+2) \pi$  electrones, de acuerdo con la regla de Hückel, e incluyen arenos y heteroarenos. El término cíclico también incluye anillos heterocíclicos y moléculas con anillos sustituidos. Otras definiciones de nomenclatura química, tal y como se usa en este texto, se pueden encontrar en "G. P. Moss, P.A.S. Smith and D. Tavernier, Pure and Applied Chemistry, vol. 67 pp1307-1375 1995."

#### 45 **Composición que contiene fragancia**

Una parte esencial de la invención es que el núcleo de la microcápsula contiene una composición de fragancia y que al menos 20% de la misma debe estar formada por ingredientes de fragancia cíclicos de alta densidad. En el contexto de esta memoria descriptiva, el término "composición de fragancia" se entiende como sinónimo de los términos "composición de perfume" o "perfume" y para referirse a una mezcla de materiales olfativamente activos que proporcionan un olor agradable. Por el término "ingrediente de fragancia", que también es sinónimo de los términos "componente de fragancia", "ingrediente de perfume" y "componente de perfume", se entiende cualquier material individual que pueda ser un ingrediente de la composición de fragancia a pesar de que el ingrediente de perfume pueda comprender en sí mismo muchos compuestos químicos individuales y poseer un olor agradable. Esta distinción la entenderán aquellos familiarizados con la técnica de la creación de fragancia.

55 Se conoce una amplia gama de materiales odoríferos para uso en perfumería, incluidos materiales como: alquenos,

alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, nitrilos, aminas, oximas, acetales, cetales amidas, tioles, tiocetonas, iminas, etc. Sin intención de establecer un límite, los ingredientes de fragancia de la composición del núcleo tendrán preferentemente pesos moleculares de menos de 325 unidades de masa atómica, preferentemente menos de 300 unidades de masa atómica y más preferentemente menos de 275 unidades de masa atómica para garantizar una volatilidad suficiente para ser perceptible cuando se produzca la liberación desde las microcápsulas. Además, los ingredientes de fragancia, tendrán preferentemente pesos moleculares superiores a 100 unidades de masa atómica, preferentemente superiores a 125 unidades de masa atómica, ya que las masas inferiores pueden ser demasiado volátiles como para ser efectivas como parte de una fragancia, o demasiado solubles en agua como para emulsionarse durante la encapsulación. Se prefiere que los ingredientes de las composiciones de fragancia no contengan grupos funcionales altamente ionizantes tales como: sulfonatos, sulfatos o iones de amonio cuaternario; también se prefiere que los ingredientes de las composiciones de fragancia no contengan átomos de halógeno. Así, los ingredientes de fragancia usados en la invención preferentemente se componen de compuestos que contienen solamente átomos de, pero no necesariamente todos, los siguientes elementos: hidrógeno, carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre.

Los ingredientes de fragancia se describen más pormenorizadamente en S. Arctander, *Perfume Flavors and Chemicals*. Vols. I and II, Montclair, N.J and in *Allured's Flavor and Fragrance Materials 2007* ISBN 978-1-93263326-9 publicado por Allured Publishing Corp.

Preferentemente, los ingredientes de fragancia adecuados para su inclusión en el núcleo de una microcápsula de núcleo-corteza núcleo no se ven afectados por las reacciones químicas del procedimiento de encapsulación.

Los aceites naturales de plantas y exudados que comprenden mezclas complejas de diversos componentes químicos son también conocidos para su uso como perfumes, y dichos materiales se pueden usar en el presente documento aunque cada material se considera como un solo ingrediente a pesar de ser bien sabido que la mayoría de los extractos naturales son mezclas de compuestos. Se conocen los componentes químicos principales de la mayoría de los compuestos naturales y en su mayoría se pueden evaluar del mismo modo que los productos químicos aromáticos sintéticos.

Con el fin de que la fragancia encapsulada emita una fragancia perceptible durante su liberación y se aprecie como una fragancia de alta calidad apropiada para un producto de consumo de calidad superior, una composición de fragancia para encapsulación debe contener al menos 4 ingredientes de fragancia, preferentemente al menos 6 ingredientes de fragancia, más preferentemente al menos 8 ingredientes de fragancia, e incluso más preferentemente al menos 10 ingredientes de fragancia, que pueden comprender una mezcla de ingredientes naturales y sintéticos elegidos para crear cualquier olor deseado. Desde un punto de vista práctico, la composición de fragancia no debe contener más de 50 ingredientes de fragancia. Además ningún ingrediente de fragancia individual debería comprender más de un 70% en peso de la composición total de fragancia, preferentemente ningún ingrediente de fragancia individual debería comprender más de un 60% en peso de la composición total de fragancia, y más preferentemente ningún ingrediente de fragancia individual debería comprender más de un 50% en peso de la composición total de fragancia.

ClogP se refiere al coeficiente de división octanol/agua (P) de los ingredientes de fragancia. El coeficiente de división de octanol/agua de un ingrediente de perfume es la proporción entre sus concentraciones en el equilibrio en octanol y en agua. Los coeficientes de división de los ingredientes de perfume se dan de forma más conveniente en forma de su logaritmo en base 10, logP. Por lo tanto, los ingredientes de fragancia de la categoría A en esta invención tienen un ClogP de aproximadamente 1,00 a 6,00, preferentemente en el intervalo de 2,00 a 5,00 y más preferentemente en el intervalo de 2,00 a 4,50. Se han notificado los valores logP de muchos ingredientes de fragancia; por ejemplo, la base de datos Pomona92, disponible en Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS), Irvine, Calif., contiene muchos, junto con citas de la bibliografía original. El "logP calculado" (ClogP) se determina por el enfoque de fragmentos de Hansch y Leo (cf., A. Leo, in *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990, incorporado en el presente documento por referencia). El enfoque de fragmentos se basa en la estructura química de cada ingrediente de perfume y tiene en cuenta los números y tipos de átomos, la conectividad de los átomos y los enlaces químicos. Los valores de ClogP, que son las estimaciones más fiables y más extensamente usadas para esta propiedad físico-química, se usan preferentemente en lugar de los valores de logP experimentales en la selección de los ingredientes de perfume que son útiles en la presente invención. Hay varios procedimientos alternativos para calcular o estimar los valores logP que pueden mostrar alguna variación en los valores. Incluso los cálculos dentro de un conjunto dado de software pueden cambiar con el tiempo a medida que los algoritmos se modifican para dar resultados más próximos a los valores medidos. Sin embargo, los valores de ClogP informados en el presente documento se calculan de la forma más conveniente mediante el programa "CLOGP" disponible en Chemoffice Ultra Software, versión 9, de CambridgeSoft Corporation, 100 CambridgePark Drive, Cambridge, MA 02140 EE.UU., o CambridgeSoft Corporation, 8 Signet Court, Swanns Road, Cambridge CB5 8LA, Reino Unido. Los valores de ClogP se usan preferentemente en lugar de los valores de logP experimentales en la selección de los ingredientes de perfume que son útiles en la presente invención. Para aceites o extractos naturales, la composición de dichos aceites se puede determinar por análisis o usando las composiciones publicadas en la base de datos ESO 2000 publicada por BACIS (Boelens Aroma Chemical Information Service, Groen van Prinsterlaan 21, 1272 GB Huizen, Países Bajos).

La composición de fragancia para la encapsulación comprende materiales de fragancia que pertenecen a cualquiera de las categorías A o C tal y como se define a continuación. En resumen, los ingredientes de fragancia dentro de los materiales de la categoría A tienen las siguientes características: contienen un anillo dentro de la representación normal de la fórmula molecular y tienen densidades superiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C o a una temperatura más alta tal que la densidad pueda medirse adecuadamente. También se ajustan a la definición anterior de materiales de fragancia porque tienen valores de ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00 y pesos moleculares en el intervalo de 100amu a 325amu. Los ingredientes de fragancia de la categoría C no necesitan contener un anillo, pero los materiales de fragancia cíclicos deben tener densidades iguales o inferiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C o a una temperatura más alta tal que la densidad adecuada pueda medirse, mientras que los compuestos de fragancia no cíclicos pueden tener densidades superiores o inferiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup>.

#### Ingredientes de fragancia cíclicos de alta densidad (categoría A)

Una característica esencial de la invención es que de un 20% a un 100% en peso de la composición de fragancia debe estar compuesto por al menos 1, preferentemente al menos 3, más preferentemente al menos 6 y especialmente preferentemente al menos 10 ingredientes de fragancia cíclicos, cada uno de ellos con una densidad superior a 0,950 g/cm<sup>3</sup>. Ingredientes de fragancia cíclicos adecuados incluyen aquellos que tienen densidades superiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup> y de hasta 2,000 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente en el intervalo de 1,000 g/cm<sup>3</sup> a 1,500 g/cm<sup>3</sup> y más preferentemente de 1,050 g/cm<sup>3</sup> a 1,400 g/cm<sup>3</sup>, con valores de ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00, preferentemente de 1,00 a 5,00, más preferentemente de 2,00 a 5,00 y aún más preferentemente de 2,00 a 4,50. Dichos ingredientes de fragancia cíclicos de alta densidad también deben cumplir con los requisitos de ingredientes de perfume indicados anteriormente. La tabla 1 a continuación enumera ejemplos de diversos materiales de perfume de alta densidad comunes que tienen densidades superiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup>. La lista tiene por finalidad ejemplificar materiales de perfume cíclicos de alta densidad y no pretende ser exhaustiva, ni limitar en modo alguno la invención. La densidad de los materiales se midió a 20 °C siguiendo el procedimiento descrito en ASTM D4052 a menos que se indique lo contrario.

**Tabla 1**

Compuesto	Número CAS	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Clog P
FENOXIACETATO DE ALILO	007493-74-5	1,100	2,45
SALICILATO DE AMILO	2050-08-0	1,065 <sup>c</sup>	4,45
SALICILATO DE ISOAMILO	87-20-7	1,053 <sup>c</sup>	4,45
PROPIONATO DE ANISILO	007549-33-9	1,07 <sup>d</sup>	2,41
BENZOFENONA	119-61-9	1,067 <sup>c</sup>	3,18
ACETATO DE BENCILO	140-11-4	1,055	1,96
BENZOATO DE BENCILO	000120-51-4	1,112	3,94
SALICILATO DE BENCILO	000118-58-1	1,176	4,16
ACETATO DE ISOBORNILO	125-12-2	0,986 <sup>c</sup>	4,04
CEDANOL	7070-15-7	0,986 <sup>c</sup>	3,12
ACETATO DE CINAMILO	000103-54-8	1,050	2,55
SALICILATO DE CIS 3-HEXENILO	65405-77-8	1,059	4,50
CUMARINA	91-64-5	1,237 <sup>c</sup>	1,41
SALICILATO DE CICLOHEXILO	025485-88-5	1,112 <sup>a</sup>	4,37
CYCLACET™	005413-60-5	1,071	2,88
CYCLAPROP™	17511-60-3	1,047	3,41
FTALATO DE DIETILO	84-66-2	1,12 <sup>d</sup>	2,65
FTALATO DE DIMETILO	131-11-3	1,19 <sup>d</sup>	1,66
DIHIDROEUGENOL	002785-87-7	1,038 <sup>d</sup>	2,88
DIHIDROISOJASMONATO	37172-53-5	1,003 <sup>c</sup>	3,09
DIMETIL RESORCINOL	000151-10-0	1,055 <sup>d</sup>	2,15

ES 2 597 980 T3

TEREFTALATO DE DIMETILO	120-61-6	1,200	1,66
3,4-DIMETOXITOLUENO	000494-99-5	0,990	2,30
ÉTER DIFENILICO	000101-84-8	1,075	4,24
ANISATO DE ETILO	000094-30-4	1,103 <sup>d</sup>	2,81
BENZOATO DE ETILO	000093-89-0	1,050	2,64
4-ETILGUAYACOL	002785-89-9	1,050	2,35
3-FENILGLICIDATO DE ETILO	000121-39-1	1,102	2,43
3-METIL-3-FENILGLICIDATO DE ETILO	77-83-8	1,094 <sup>c</sup>	2,95
SALICILATO DE ETILO	000118-61-6	1,130	2,86
ETILVAINILLINA	121-32-4	1,130 a 80 °C	1,81
BRASILATO DE ETILENO	105-95-3	1,018 <sup>c</sup>	3,02
EUGENOL	000097-53-0	1,070	2,40
ACETATO DE EUGENILO	000093-28-7	1,055	2,30
HELIOBOUQUET	001205-17-0	1,163	2,37
HELIOTROPINA	120-57-0	1,267 <sup>c</sup>	1,76
ACETATO DE HELIOTROPILO	326-61-4	1,24 <sup>c</sup>	1,78
INDOL	000120-72-9	1,086 <sup>b</sup>	2,13
SALICILATO DE ISOBUTILO	000087-19-4	1,060	3,79
FENILACETATO DE ISOEUGENILO	000120-24-1	1,119 <sup>d</sup>	4,33
ISOEUGENOL	000097-54-1	1,099 <sup>c</sup>	2,58
MAGNOLIA INDENO	027606-09-3	1,087	2,45
4-METOXIACETOFENONA	000100-06-1	1,082	1,80
BENZOATO DE METILO	000093-58-3	1,089	2,11
CINAMATO DE METILO	001754-62-7	1,057 <sup>o</sup>	2,46
SALICILATO DE METILO	000119-36-8	1,180	2,33
2-METIL-4-PROPILO-1,3-OXATIANO	59323-76-1	1,050 <sup>c</sup>	1,22
GLICERILACETAL DE FENILACETALDEHIDO	29895-73-6	1,157	1,08
BENZOATO DE FENILO	000093-99-2	1,230	3,04
ACETATO DE 2-FENILETILO	000103-45-7	1,088	2,28
BENZOATO DE FENILETILO	000094-47-3	1,093 <sup>d</sup>	4,22
FENILACETATO DE FENILETILO	000102-20-5	1,082 <sup>d</sup>	3,92
SALICILATO DE FENILETILO	000087-22-9	1,154 <sup>d</sup>	4,43
SALICILATO DE FENILO	000118-55-8	1,260	3,84
ISOBUTIRATO DE FENOXIETILO	000103-60-6	1,044 <sup>d</sup>	2,92
VAINILLINA	121-33-5	1,056 <sup>c</sup>	1,28
ISOBUTIRATO DE VAINILLINA	20665-85-4	1,12 <sup>d</sup>	1,72



VELTOL PLUS	4940-11-8	1,379 <sup>c</sup>	1,13
CETONA DE SANDÍA	28940-11-6	1,161 a 40 °C	1,80

a MSDS de Kao para salicilato de ciclohexilo

b medida a 60 °C publicada en JCS Perkin Trans 2 p 199-200 (2002)

c Beilstein

d catálogo de Sigma-Aldrich y las referencias incluidas en el mismo.

- 5 Cyclacet es acetato de 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-LH-inden-5 (o 6)ilo y una marca comercial de International Flavors and Fragrances.

Cyclaprop es propionato de 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-LH-inden-5(o 6)ilo y una marca comercial de International Flavors and Fragrances.

- 10 Un grupo preferente de materiales de fragancia cíclicos de alta densidad para su inclusión en núcleos de microcápsulas incluye: salicilato de amilo, acetato de bencilo, benzofenona, salicilato de bencilo, salicilato cis 3-hexenilo, cumarina, salicilato ciclohexilo, cyclacet <sup>TM</sup>, cyclaprop <sup>TM</sup>, ftalato de dietilo, ftalato de dimetilo, brasilato de etileno, etilvainillina, eugenol, heliotropina, indol, acetato de isobornilo, isoeugenol, antranilato de metilo, benzoato de metilo, oxano (2-metil-4-propil-1, 3-oxatiano), isobutirato de fenoxietilo, 2-feniletanol, acetato 2-feniletilo, vainillina, isobutirato de vainillina, cetona de sandía.

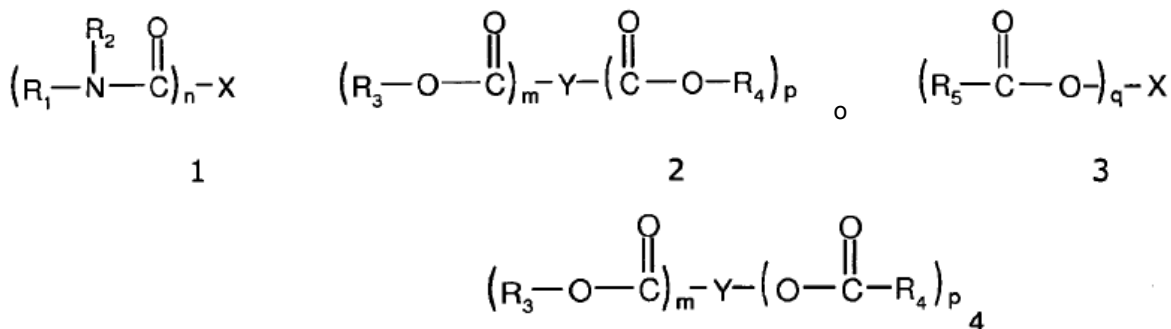
- 15 Los aceites esenciales o extractos naturales que tienen una densidad superior a 0,950 g/cm<sup>3</sup> y contienen más de un 50% en peso de materiales de fragancia con un valor de ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00 se consideran materiales de la categoría A en su totalidad.

#### Compuestos orgánicos solubles en aceite (Categoría B)

- 20 Una característica opcional, pero a menudo necesaria de la invención es la inclusión en la composición de fragancia de 0% a 50% en peso, preferentemente 10% a 45% en peso y más preferentemente de 20% a 40% en peso de uno o más compuestos orgánicos solubles en aceite que tienen una densidad superior a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, típicamente en el intervalo de 1,050 g/cm<sup>3</sup> a 1,750 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de 1,100 g/cm<sup>3</sup> a 1,500 g/cm<sup>3</sup>, y especialmente preferentemente de 1,150 g/cm<sup>3</sup> a 1,400 g/cm<sup>3</sup>. "Orgánico" tiene el mismo significado que se ha definido previamente en la memoria. Generalmente, los compuestos orgánicos solubles en aceite de la categoría B son los disolventes o diluyentes usados en fragancias o ingredientes con un olor lo suficientemente bajo que no pueden por sí mismos usarse para hacer una composición de perfume comercialmente aceptable. Los ingredientes de la categoría B también se pueden usar en productos alimenticios. Puesto que estos materiales no son ingredientes de fragancias que diluyen la fragancia, por lo general no son deseables, pero pueden ser necesarias para lograr la densidad final de la cápsula deseada. Los materiales de la categoría B tienen una alta densidad, por lo que pueden contribuir a un aumento significativo en la densidad, si bien comprenden solo un pequeño porcentaje de material de núcleo en peso.

- 35 En un modo de realización, los compuestos de alta densidad son compuestos orgánicos de poliácido de alta densidad solubles en agua. "Soluble en aceite", el contexto de la presente memoria, significa materiales que tienen una solubilidad superior a 1,5 g por 100 g de ftalato de dietilo a 20 °C después de 48 horas. "Poliácido" significa los compuestos que poseen al menos dos grupos ácido. Estos grupos ácido pueden ser bien ésteres, bien grupos amida o ambos. Además, los compuestos de poliácido solubles en aceite de alta densidad deben tener un peso molecular en el intervalo de 100 amu a 1.500 amu, preferentemente de 125 amu a 1.000 amu, y más preferentemente de 150 a 750 amu; contienen al menos 2 grupos éster o amida por molécula y tienen densidades superiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup> y de hasta 2,000 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente en el intervalo de 1,050 g/cm<sup>3</sup> a 1,750 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de 1,100 g/cm<sup>3</sup> a 1,500 g/cm<sup>3</sup> y especialmente preferentemente de 1,150 g/cm<sup>3</sup> a 1,400 g/cm<sup>3</sup>.

Los compuestos de poliácido orgánicos solubles en aceite de alta densidad adecuados incluyen compuestos con una densidad superior a 1,000 g/cm<sup>3</sup>, representados por las fórmulas 1 a 4 a continuación:



en la que:

- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, son independientemente hidrógeno o un grupo metilo o pueden estar unidos a un carbono en X para formar una lactama;
- 5 - R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado;
- R<sub>5</sub> es un metilo o un grupo etilo;
- n, m y q tienen un valor de número entero de 1 a 12, preferentemente de 2 a 8 y más preferentemente de 3 a 8;
- p tiene un valor de número entero de 0 a 12;
- 10 - X, Y y Z son independientemente un grupo alquilo, alquenoilo, alquinoilo, alcarilo o arilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido o no sustituido lineal, ramificado o cíclico.

La tabla 2 enumera una serie de ingredientes orgánicos solubles en aceite de alta densidad que tienen por objeto ilustrar la variedad de materiales, sin ser exhaustivos, ni en modo alguno limitar la invención. La densidad de los materiales se tomó del catálogo de Sigma-Aldrich 2008- 2009 (o de la versión en línea) y las referencias en él incluidas.

15 **Tabla 2**

COMPUESTOS	Número CAS	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
ACETILCITRATO DE TRIETILO	77-89-4	1,136
MALEATO DE DIETILO	141-05-9	1,064
MALONATO DE DIETILO	105-53-3	1,055
ADIPATO DE DIETILO	141-28-6	1,009
ADIPATO DE DIMETILO	627-93-0	1,062
SUCCINATO DE DIETILO	123-25-1	1,047
TARTRATO DE DIETILO	87-91-2	1,204
TRiacETATO DE GLICERILO	106-76-1	1,21
OCTAACETATO DE SACAROSA	126-14-7	1,28
DIACETATO DE HEXAISOBUTIRATO DE SACAROSA	27216-37-1	1,15
TRIPROPIONATO DE GLICERILO	139-45-7	1,08
CITRATO DE TRIETILO	000077-93-0	1,137

Los compuestos orgánicos de poliácido de alta densidad y solubles en aceite preferentes incluyen octaacetato de sacarosa, triacetato de glicerilo, tripropionato de glicerilo, tartrato de dietilo, citrato de trietilo y acetil citrato de trietilo o cualquier mezcla de estos compuestos.

**Otros ingredientes de fragancia y compuestos orgánicos (Categoría C)**

Una característica opcional, pero a menudo deseable de la invención es la inclusión en la composición de fragancia de un 0% a un 80% en peso, preferentemente un 10% a un 70% en peso o más preferentemente un 20% a un 60% en peso de uno o más ingredientes de categoría C. Dicha categoría incluye:

- 5 - Ingredientes de fragancia cíclicos con densidades iguales o inferiores a  $0,950 \text{ g/cm}^3$ . Sin intención en modo alguno restrictiva, los ejemplos de tales ingredientes de fragancia convencionales incluyen, pero no se limitan a: orto y para acetato de terc-butilo ciclohexilo, lialial, bourgeonal, limoneno,  $\alpha$  y  $\beta$ , pinenos, damascona  $\alpha$ , damascenona  $\beta$ , isociclocitral, dimetil acetato carbinilo bencilo, ionona  $\alpha$ ,  $\beta$  ionona e isodihidrojasmonato metilo;
- 10 - Compuestos no cíclicos con densidades que pueden ser superiores o inferiores a  $0,950 \text{ g/cm}^3$ . Entre los ejemplos no limitativos de tales compuestos se incluyen el dihidromircenol, el citronelol, el acetato de citronelilo, el linalol, el acetato de linalilo, el cis hex-3-en-1-ol, el octanal, el decanal, el dodecanal y el aldehído undecilénico.

#### Asignación de ingredientes a las categorías

- 15 Puede considerarse que las categorías tienen una jerarquía: la categoría A precede a la B y esta a la C. Los compuestos se asignan a la categoría más alta cuyos criterios se cumplen por completo. Por lo tanto, los compuestos que cumplen los criterios de la categoría A se asignan a esa categoría preferentemente, antes que a cualquier otra categoría. Por ejemplo, el octaacetato de sacarosa, que contiene un anillo, tiene un peso molecular demasiado alto para la categoría A, pero como compuesto de alta densidad de multiacilo cumple todos los criterios de la categoría B. Todos los compuestos orgánicos que no se ajustan a los criterios de cualquiera de las categorías A o B se asignan a la categoría C.

#### Disolventes

- 20 Olfativamente, los disolventes débiles o neutrales también pueden estar presentes en una fragancia típica. Los disolventes se definen como compuestos orgánicos líquidos que generalmente pueden añadirse en hasta un 50% en peso a una composición de fragancia sin afectar significativamente al olor de la fragancia. En la industria del perfume es bastante común disolver materiales de fragancia sólido en un disolvente adecuado o diluir materiales potentes, usados a niveles bajos, con un disolvente para facilitar la fabricación. Algunos disolventes pueden
- 25 considerarse ingredientes que modifican la densidad; algunos disolventes hidrófobos también pueden contribuir al procedimiento de emulsificación y garantizar una mejor captura de los materiales de fragancia en el núcleo de la cápsula. En la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los disolventes se asignan convencionalmente a una de las categorías A, B o C de acuerdo con la forma en que se ajustan a las definiciones de esas categorías. Por ejemplo:
- 30 - El benzoato de bencilo y el ftalato de dietilo, que contienen un anillo aromático, tienen un peso molecular en el intervalo de 100 amu a 325 amu y un valor de ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00, por lo que se asignan a la categoría A;
  - Los adipatos de dialquilo y los ésteres de citrato, tales como el citrato de acetil tributilo, se asignan a la categoría B;
  - 35 - El miristato de isopropilo, el propilenglicol, el dipropilenglicol y diversos éteres de carbitol, como la serie Dowanol™ de Dow Chemical, se clasifican en la categoría C.

#### Composición del núcleo

- 40 El núcleo de la microcápsula puede contener, además de la composición de fragancia descrita anteriormente, otros agentes bien conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos no limitativos de tales agentes incluyen agentes contrarrestantes del mal olor; aceites esenciales; materiales de aromaterapia; agentes químicos cosméticos; vitaminas; repelentes de insectos, tales como etilbutilacetilaminopropionato o N, N-dietiltoluamida; antioxidantes, tales como acetato de tocoferol, palmitato de ascorbilo, palmitato de retinoilo, hidroxitolueno butilado o hidroxianisol butilado; compuestos de protección solar, tales como metoxicinamato de octilo, benzotriazolildodecil p-cresol o butilmetoxidibenzoilmetano; agentes densificantes, tales como los mencionados en el documento US 2009/035365;
- 45 agentes refrigerantes, tales como N,2,3-trimetil-2-isopropilbutamida o lactato de mentilo; agentes antimicrobianos; moléculas de profragancias que reaccionan para liberar compuestos de fragancia; emulsionantes; colorantes; estabilizantes y agentes espesantes.

Es ventajoso si la composición del núcleo descrita anteriormente tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente  $0,950 \text{ g/cm}^3$  a aproximadamente  $1,100 \text{ g/cm}^3$ , preferentemente de aproximadamente  $0,975 \text{ g/cm}^3$  a aproximadamente  $1,050 \text{ g/cm}^3$ .

#### 50 Microcápsulas

La composición que contiene fragancia encapsulada en las microcápsulas núcleo-corteza de la invención es particularmente apropiada para su uso en productos líquidos. El término microcápsula tal como se usa en el presente documento incluye la encapsulación de perfume y otros materiales o sustancias activas en pequeñas cápsulas (es decir, microcápsulas), que tienen típicamente un tamaño medio de partícula en el intervalo de 1

micrómetro a 500 micrómetros, preferentemente de 2 micrómetros a 200 micrómetros, más preferentemente de 5 micrómetros a 100 micrómetros y especialmente preferentemente de 10 micrómetros a 50 micrómetros. El tamaño medio de la partícula se puede determinar de varias formas diferentes, sin embargo, la técnica preferente es mediante dispersión de luz usando un Malvern Mastersizer tomando el tamaño medio de partícula como el valor del tamaño de partícula medio D (0,5).

Un parámetro importante para la densidad de las cápsulas es el espesor de la corteza. Este parámetro también es importante para cápsulas friables que liberan perfume al romperse. Si la cáscara es muy gruesa, las cápsulas no se romperán durante el uso, sin embargo, si la capa es demasiado delgada, las cápsulas no sobrevivirán a la fabricación y el envío necesarios a la hora de fabricar un producto. Además, la proporción de material del núcleo con respecto al material de la corteza es un factor importante para la determinación de la densidad de la cápsula. Para que cápsulas sean friables pero lo suficientemente fuertes como para sobrevivir al procesado, la proporción en peso de los materiales de núcleo/corteza deberá encontrarse en el intervalo de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:1, más preferentemente de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:1, aún más preferentemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.

Las microcápsulas de núcleo-corteza comprenden típicamente una corteza de material insoluble en agua o al menos parcialmente insoluble en agua, típicamente material polimérico, que contiene el perfume y otros materiales. Las microcápsulas se describen en las siguientes referencias: documentos US 2003/215417 A1; US 2003/216488 A1; US 2003/165692 A1; US 2004/071742 A1; US 2004/071746 A1; US 2004/072719 A1; US 2004/072720 A1; EP-A-1393706; US 2003/203829 A1; US 2003/195133 A1; US 2004/087477 A1; US 2004/106536 A1; US 6,200,949; US 4,882,220; US 4,917,920; US 4,514,461; US RE 32,713; US 4,234,627.

Las microcápsulas pueden prepararse usando una serie de procedimientos convencionales conocidos por los expertos en la técnica para fabricar microcápsulas de núcleo-corteza, tales como la polimerización interfacial, la polimerización por radicales libres, la polimerización de vinilo o la policondensación. Véase, por ejemplo, los documentos US 3,516,941, US 4,520,142, US 4,528,226, US 4,681,806, US 4,145,184; GB-A-2073132; WO 99/17871; y MICROENCAPSULATION: Methods and Industrial Applications, editado por Benita y Simon (Marcel Dekker, Inc. 1996). Se reconoce, sin embargo, que son posibles muchas variaciones con respecto a los materiales y pasos del procedimiento para la fabricación, esencialmente, de una microcápsula de núcleo-corteza. Los ejemplos no limitativos de materiales de partida adecuados para la fabricación de la corteza de las microcápsulas incluyen ácido (met)acrilico, (met)acrilatos, uretanos, estireno u otros compuestos vinílicos. Los materiales de partida pueden comprender, además de los materiales mencionados anteriormente, uno o más polímeros de reticulación tales como divinilbenceno, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, metalilmetacrilamida, N, N-metilenbisacrilamida de, pentaeritritoltrialil éter, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol o toluendiisocianato. Hay que señalar que la corteza de las microcápsulas está libre de formaldehído.

Sin querer limitarse, la tabla 3 a continuación ilustra las densidades de algunos materiales de partida usados comúnmente en la preparación de paredes de microcápsula de núcleo-corteza. La densidad de los materiales se tomó del catálogo de Sigma-Aldrich 2008-2009 (o de la versión en línea) y las referencias en el mismo.

**Tabla 3**

Material de partida	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Metacrilato de metilo	0,936
Ácido metacrílico	1,015
Metacrilato de 2-(dietilamino)etilo	0,933
Metacrilato de 2-hidroxietilo	1,073
Metacrilato de N-butilo	0,894
Metacrilato de etilo	0,917
Dimetacrilato de etilenglicol	1,051
Metacrilato de isobutilo	0,886
Metacrilato de isodecilo	0,878
Metacrilato de laurilo	0,868

Dimetacrilato de tetraetilenglicol	1,082
Dimetacrilato de trietilenglicol	1,092
Trimetacrilato de trimetilopropano	1,06
Metacrilato de hidroxipropilo	1,066
Diacrilato de 1,4-butanodiol	1,03
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol	1,023
Estireno	0,909
Divinilbenceno	0,914
Acetato de vinilo	0,934
Vinilpirrolidona	1,040
6-caprolactona	1,030
2-cianoacrilato de etilo	1,060
Toluendiisocianato	1,22
4,4'-metilen-difenilisocianato	1,18

La cáscara (o pared) de las microcápsulas se forma a partir de materiales de partida de tal manera que de un 50% a un 100% en peso de dichos materiales tiene una densidad igual o inferior a 1,05 g/cm<sup>3</sup>. En un aspecto, al menos un 60% en peso, preferentemente al menos un 70% en peso, más preferentemente al menos un 80% en peso, y especialmente al menos un 90% en peso de los materiales de partida tiene una densidad igual o inferior a 1,05 g/cm<sup>3</sup>.

En un aspecto, las microcápsulas se forman por polimerización de radicales libres, especialmente polimerización de vinilo, de compuestos insaturados, tales como estireno, ácido (met)acrílico y/o (met)acrilatos. Se prefieren el ácido (met)acrílico y/o los (met)acrilatos como materiales de partida; constituyen al menos un 50% en peso, preferentemente al menos un 60% en peso de los materiales de partida. Ejemplos de tales materiales de partida preferentes incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilatos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), metacrilatos hidroxil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo, metacrilatos mono o di (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo amino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo y mezclas de los mismos.

Cuando están presentes, los polímeros de reticulación pueden comprender entre un 20% y un 75% en peso, preferentemente entre un 30% y un 60% en peso, y más preferentemente entre un 30% y un 50% en peso de los materiales de partida. Los polímeros de reticulación preferentes incluyen acrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilopropano y dimetacrilato de tetraetilenglicol. En este aspecto, la suma de todos los materiales de partida es igual a 100%.

Los polímeros secundarios de la pared también se pueden usar según sea apropiado para mejorar la pared de la cubierta, por ejemplo, los anhídridos y sus derivados, en particular los polímeros y copolímeros de anhídrido maleico, tal y como se describe en el documento US 2004/087477 A1. A efectos de este documento, se entiende que la pared de la corteza comprende todos los materiales que se convierten en parte de la pared de la cubierta al final de la preparación, es decir, todos los materiales de la pared insolubles en agua. En este aspecto de la invención, la suma de todos los materiales de partida y los polímeros de la pared secundarios es 100%.

Los expertos en la fabricación de microcápsulas apreciarán que hay muchas variaciones que se pueden introducir en la fabricación de microcápsulas de núcleo-corteza tales como proporciones variables de ingredientes y parámetros de procedimiento, que siguen estando dentro de la descripción general para la preparación de microcápsulas de núcleo-corteza, tal y como se describe en la presente memoria descriptiva y las referencias citadas. Sin embargo, una variación digna de mención es la disolución de sales de metales alcalinos o de los derivados de amoníaco y amina en la fase acuosa antes de la reacción de encapsulación para contribuir a la formación de una fase de emulsión estable cuando los ingredientes menos hidrófobos están presentes en la composición del núcleo. Estas sales pueden ser de ácidos inorgánicos tales como clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o complementos nítricos.

Las microcápsulas de la presente invención, en un modo de realización, son de naturaleza friable. La friabilidad se refiere a la propensión de las microcápsulas a la ruptura cuando se someten a presiones externas directas o fuerzas de cizallamiento. A efectos de la presente invención, las microcápsulas usadas son "friables" si, estando unidas a tejidos tratados con ellas, pueden romperse por las fuerzas encontradas cuando los tejidos que contienen las

microcápsulas se manipulan al llevarse puestos o se manejen (liberando de este modo el contenido de las microcápsulas).

Las microcápsulas de la presente invención se distinguen de las microcápsulas activadas por la humedad, tales como aquellas que comprenden almidón o ciclodextrina que estallan al contacto con la humedad, tales como las descritas en el documento US 5.246.603, que no se consideran microcápsulas de núcleo-corteza.

**Productos para el hogar, de lavandería, de cuidado personal y cosméticos líquidos**

Las formulaciones e ingredientes de productos para el hogar, de lavandería, de cuidado personal y cosméticos líquidos en los que se pueden usar las microcápsulas que contienen composiciones de fragancia de la invención, son bien conocidos por los expertos en la técnica, y se puede hacer referencia a los siguientes trabajos que se incorporan en el presente documento por referencia:

Formulating Detergents and Personal Care Products A guide to Product Development por L Ho Tan Tai, ISBN 1-893997-10-3, publicado por AOCS Press. También el volumen 67 de Surfactant Science Series Liquid Detergents ISBN 0-8247-9391-9 (Marcel Dekker Inc.), así como las siguientes patentes o solicitudes de patente:

Suavizantes y acondicionadores de tejidos: documentos US 6,335,315; US 5,674,832; US 5,759,990; US 5,877,145; US 5,574,179.

Detergentes de lavandería: documentos US 5,929,022; US 5,916,862; US 5,731,278; US 5,470,507; US 5,466,802; US 5,460,752; US 5,458,810.

Champús y acondicionadores del cabello: documentos US 6,162,423; US 5,968,286; US 5,935,561; US 5,932,203; US 5,837,661; US 5,776,443; US 5,756,436; US 5,661,118; US 5,618,523.

Los productos para el hogar, de lavandería, de cuidado personal y cosméticos líquidos pueden tener un intervalo de densidades típicamente de 0,800 a 1,600 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente para las composiciones líquidas que contienen tensioactivos, aceites emulsionados, disolventes y material inorgánico, ya sea en solución o en suspensión en la formulación, desde 0,900 a 1,400 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,900 g/cm<sup>3</sup> a 1,250 g/cm<sup>3</sup> y más preferentemente de 0,950 g/cm<sup>3</sup> a 1,150 g/cm<sup>3</sup>. Las composiciones predominantemente acuosas tienden a tener densidades de cerca de 1,000 g/cm<sup>3</sup>. El término "producto líquido predominantemente acuoso" significa un producto en el que el agua es el ingrediente principal por el porcentaje en peso. En un aspecto, el producto líquido es un suavizante de tejidos, también conocido como acondicionador de tejidos. Tales productos contienen generalmente más de un 50% en peso de agua y de un 3% a un 40% en peso de tensioactivo(s) catiónico(s) y sus densidades están próximas y pueden ser inferiores a 1,000 g/cm<sup>3</sup>.

Algunas formulaciones de productos líquidos de bajo contenido acuoso o no acuosos contienen proporciones sustanciales de disolventes polares tales como alcoholes y glicoles, por lo que sus densidades pueden ser superiores a 1,000g/cm<sup>3</sup>. La tabla 4 a continuación contiene algunos ejemplos ilustrativos de las densidades de algunas marcas comerciales de productos para el hogar, de lavandería, de cuidado personal y cosméticos líquidos. La lista es ilustrativa y no es ni pretende ser exhaustiva ni limitar la invención en modo alguno.

**Tabla 4**

Producto	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Fabricante
Detergente líquido concentrado Ariel europeo	1,070	Procter and Gamble
Detergente líquido estándar Ariel europeo	1,040	Procter and Gamble
Aerial Hydroactiv europeo	1,050	Procter and Gamble
Líquido concentrado Dash/Bold	1,100	Procter and Gamble
Líquido estándar Dash/Bold	1,070	Procter and Gamble
All Small and Mighty	1,050-1,070	Unilever
Comfort Pearls	1,042	Unilever
Comprimidos líquidos Persil	1,026	Unilever
Le Chat Concentre Gel Fr	1,070-1,080	Henkel
Líquido estándar Super Croix	1,020-1,030	Henkel
Gel para el color Persil(De)	1,070-1,080	Henkel
Persil Kraft Gel (De)	1,070-1,080	Henkel

Tide 2X concentrado sin fragancia para pieles sensibles de EE. UU.	1,081	Procter and Gamble
Tide regular sin fragancia para pieles sensibles de EE. UU.	1,048	Procter and Gamble
Tide 2X concentrado HE de EE. UU.	1,040-1,090	Procter and Gamble
Clean Burst 2X concentrado de EE. UU.	1,031	Arm & Hammer
Fresh Scent y Oxy Clean de EE. UU.	1,042	Arm & Hammer
Attack Bio Gel japonés	1,027	Kao
Liquid Top japonés	1,039	Lion
Aerial Ion Power japonés	1,043	Procter and Gamble
Champú Cool Moisture de Dove	1,054	Unilever
Dove Douche Soin de Beaute (Fr)	1,034	Unilever
Palmolive Tahiti Homme Shampoo et Douche (Fr)	1,018	Colgate
Jabón de manos Palmolive	1,042	Colgate
Lenor Sensitive Conc	0,99	Procter and Gamble
Lenor Sensitive Regular	1,00	Procter and Gamble

- Al incorporar las microcápsulas en productos líquidos hay una tendencia a que las microcápsulas "formen espumareación", es decir, que suban a la superficie, o que se sedimenten en la parte inferior del recipiente, en un almacenamiento prolongado en un intervalo de temperatura normal (4 °C - 40 °C) debido a las diferencias de densidad entre el líquido y las microcápsulas. Aunque muchos factores afectan a la velocidad a la que se produce la formación de espuma o la sedimentación, es de ayuda si los propios productos ralentizan o evitan la separación. A partir de la ley de Stokes es evidente que existe una relación entre la viscosidad de un producto y la diferencia de densidad entre las densidades de la microcápsula y el producto líquido. Cuanto mayor sea la diferencia entre las densidades de la de un producto, más viscoso tiene que ser este para la suspensión de las microcápsulas. Esto se ilustra fácilmente mediante los productos que son suficientemente viscosos para permitir la suspensión de las burbujas de aire durante periodos bastante largos después de su agitación. El corolario es que cuando la microcápsula y el producto están más estrechamente equilibrados en cuanto a su densidad, el producto no tiene que ser tan viscoso para que las microcápsulas permanezcan dispersas. Por lo tanto, es preferente que los productos para el hogar, de lavandería, de cuidado personal o cosméticos líquidos en los que se introducen microcápsulas tengan viscosidades en el intervalo de 20 a 10.000 mPas, preferentemente de 100 a 5000 mPas, más preferentemente de 1000 a 5000 mPas medidas a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield LVT con el husillo n ° 3 a 30 rpm. Para algunas formulaciones de productos la viscosidad del producto puede cambiar durante un almacenamiento prolongado o a temperatura elevada. Así, los valores indicados más arriba no deben aplicarse solo a las muestras recién hechas, sino también a las muestras que se han almacenado durante al menos 12 semanas a 40 °C.
- La dosificación de las microcápsulas de fragancia en productos líquidos depende de la carga útil total de agentes beneficiosos que se deba liberar. Varios aspectos influyen en la dosis: la concentración de dispersión de microcápsulas, la proporción de fragancia dentro de la microcápsula y la cantidad de material necesario para crear el efecto deseado. Medido como peso seco de las microcápsulas después de la eliminación de toda el agua y los disolventes de la preparación de las microcápsulas, la dosis de las microcápsulas en productos líquidos debe estar en el intervalo de un 0,01% a un 10% en peso de la composición del producto líquido, preferentemente de un 0,05% a un 2,5% en peso, más preferentemente de un 0,1% a un 1,25% en peso de la composición. Las microcápsulas se pueden incorporar a los productos por cualquier medio convencional por lo general como una dispersión de líquido añadida en una etapa adecuada en el procedimiento, pero por lo general después de cualquier etapa de mezclado de alto cizallamiento.
- La presente invención se divulgará ahora en más detalle mediante los siguientes ejemplos ilustrativos, pero no limitantes.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1 (referencia): Composición de fragancia 1

La tabla 5 a continuación proporciona la formulación de composición de fragancia 1.

**Tabla 5**

Ingrediente	N.º CAS	% en peso	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Categoría
Linalool	78-70-6	26,0	0,870	C
Acetato de isoamilo	123-92-2	24,0	0,879	C
Brasilato de etileno	105-95-3	9,8	1,018	A
d-limoneno	5989-27-5	13,0	0,844	C
2-metilbutirato de etilo	7452-79-1	12,0	0,879	C
Acetato de butilo	123-86-4	3,0	0,886	C
Propionato de triciclododecenilo	17511-60-3	6,0	1,10	A
Decalactona gamma	706-14-9	4,0	0,946	C
Acetato de cis-hex-3-en-1-ilo	3681-71-8	2,0	0,897	C
Miristato de isopropilo	110-27-0	0,2	0,850	C

La composición de fragancia 1 contiene un 15,8% en peso de ingredientes de categoría A y tiene una densidad de 0,8939 g/cm<sup>3</sup> medida a 20 °C de acuerdo con ASTM D4052.

**Ejemplo 2: Composición de fragancia 2**

La tabla 6 a continuación proporciona la formulación de composición de fragancia 2.

5 **Tabla 6**

Ingrediente	N.º CAS	% en peso	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Categoría
Salicilato de bencilo	118-58-1	23,0	1,17	A
Caproato de alilo	123-68-2	17,3	0,887	C
Acetato de isobornilo	125-12-2	17,2	0,986	A
Brasilato de etileno	105-95-3	11,3	1,018	A
Beta pineno	127-91-3	5,7	0,880	C
d-Limoneno	5989-27-5	5,7	0,844	C
2,4,6 trimetil-4-fenil-1,3-dioxano	5182-36-5	10,0	0,977	A
Octanal	124-13-0	5,6	0,811	C
Acetato de cis-hex-3-en-1-ilo	3681-71-8	4,0	0,897	C
Miristato de isopropilo	110-27-0	0,2	0,850	C

La composición de fragancia 2 contiene un 61,5% en peso de ingredientes de categoría A y tiene una densidad de 0,9852 g/cm<sup>3</sup> medida a 20 °C de acuerdo con ASTM D4052.

**Ejemplo 3: Composición de fragancia 3**

10 La composición de fragancia 3 se preparó añadiendo un ingrediente de fragancia de alta densidad a y eliminando un ingrediente de fragancia de baja densidad de la composición de fragancia 1. La tabla 7 a continuación proporciona la formulación de composición de fragancia 3.



Tabla 7

Ingrediente	N.º CAS	% en peso	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Categoría
Salicilato de bencilo	118-58-1	23,20	1,17	A
Linalool	78-70-6	19,97	0,870	C
Acetato de isoamilo	123-92-2	18,43	0,879	C
Brasilato de etileno	105-95-3	7,68	1,018	A
d-Limoneno	5989-27-5	9,98	0,844	C
2-metilbutirato de etilo	7452-79-1	9,22	0,879	C
Acetato de butilo	123-86-4	2,30	0,886	C
Propionato de triciclodecenilo	17511-60-3	4,61	1,10	A
Decalactona gamma	706-14-9	3,07	0,946	C
Acetato de cis-hex-3-en-1-ilo	3681-71-8	1,54	0,897	C

La composición de fragancia 3 contiene un 35,49% en peso de ingredientes de categoría A y tiene una densidad de 0,967 g/cm<sup>3</sup> medida a 20 °C de acuerdo con ASTM D4052.

En los siguientes ejemplos 4 a 7, todos los materiales usados para la preparación de las microcápsulas se adquirieron de Sigma-Aldrich a menos que se indique lo contrario.

#### 5 Ejemplo 4: Preparación de microcápsulas

Se equipó un recipiente agitado cerrado de 250 ml con un agitador de tipo ancla. Se cargó a continuación con la fase A y la fase B:

##### Fase A

	Agua	105,86 g
10	Dodecilsulfato de sodio	0,255 g

##### Fase B

	Composición de fragancia, 4*	42,6 g
	Ácido metacrílico	13,1 g
	Metacrilato de metilo	4,6 g
15	Diacrilato de 1,4-butanodiol	11,3 g
	Peróxido de lauroilo	0,300 g

##### Fase C

	Peroxodisulfato de potasio al 2,5%	0,49 g
	Agua	9,61 g

20 \* fragancia MUPCHE022E disponible de Takasago, que tiene una densidad de 0,906 g/cm<sup>3</sup> (medida a 20 °C de acuerdo con ASTM D4052) y que contiene aproximadamente un 24% en peso de ingredientes de categoría A

25 Se añadieron la fase B y luego la fase A al reactor y el agitador comenzó en el tiempo T0. La carga se procesó a una emulsión finamente dispersada mediante el ajuste de la velocidad de agitación a 1.100 rpm durante 50 minutos a 35 °C, mientras que se introdujo un flujo de burbujas de gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción para eliminar el oxígeno. La temperatura se elevó a 70 °C durante 15 minutos y se dejó reaccionar durante otras 4 horas. En caso de haber sido necesario, se añadieron pequeñas porciones (de 10 g) de agua desgasificada durante la reacción, si la muestra se hubiera hecho demasiado viscosa. Tras 3 horas, se añadieron 0,4 g de la fase C a la mezcla. Después de 4 horas se detuvo la reacción con lo que se obtuvo una dispersión de microcápsulas.

La proporción en peso del de material del núcleo con respecto al material de la corteza en este ejemplo es de 1.47:1;

los expertos en la técnica pueden entender cómo se puede alterar la proporción mediante la modificación de las cantidades de ingredientes.

#### Ejemplo 5: Preparación de microcápsulas

5 Se equipó un recipiente agitado cerrado de 250 ml con un agitador de tipo ancla. Se cargó a continuación con la fase A y la fase B:

##### Fase A

Agua	105,86 g
Dodecilsulfato de sodio	0,255 g

##### Fase B

10 Composición de fragancia, 5 *	42,55 g
Ácido metacrílico	6,52 g
Metacrilato de metilo	2,30 g
Diacrilato de 1,4-butanodiol	5,65 g
Peróxido de lauroilo 0,300 g	

##### 15 Fase C

Peroxodisulfato de potasio al 2,5%	0,49 g
Agua	9,61g

\* fragancia \* MUGRPF056D disponible de Takasago, que tiene una densidad de 0,974 g/cm<sup>3</sup> (medida a 20 °C de acuerdo con ASTM D4052) y que contiene aproximadamente un 55% en peso de ingredientes de categoría A

20 La fase B y luego la fase A se añadieron al reactor y el agitador comenzó en el tiempo T0. La carga se procesó a una emulsión finamente dispersada mediante el ajuste de la velocidad de agitación a 1.100 rpm durante 50 minutos a 35 °C, mientras que se introdujo un flujo de burbujas de gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción para eliminar el oxígeno. La temperatura se elevó a 70 °C durante 15 minutos y se dejó reaccionar durante otras 4 horas. Tras 3 horas, se añadieron 0,4 g de la fase C a la mezcla. Después de 4 horas se detuvo la reacción con lo que se

25 obtuvo una dispersión de microcápsulas.

La proporción en peso del de material del núcleo con respecto al material de la corteza en este ejemplo es de 2.94:1; los expertos en la técnica pueden entender cómo se puede alterar la proporción mediante la modificación de las cantidades de ingredientes.

#### Ejemplo 6: Preparación de microcápsulas

30 Se equipó un recipiente agitado cerrado de 250 ml con un agitador de tipo ancla. Se cargó a continuación con la fase A y la fase B, sucesivamente.

##### Fase A

Agua	150,00 g
Dodecilsulfato de sodio	0,375 g

##### 35 Fase B

Composición de fragancia, 5 *	42,55 g
Ácido metacrílico 3,15 g	
Metacrilato de metilo 1,11 g	
Diacrilato de 1,4-butanodiol	2,85 g

40 Peróxido de lauroilo 0,300 g

##### Fase C

Peroxodisulfato de potasio al 2,5%	0,25 g
Agua	9,75g

\* como se describe anteriormente para el ejemplo 5

5 Se añaden la fase B y luego la fase A al reactor y el agitador comenzó en el tiempo T0. La carga se procesó a una emulsión finamente dispersada mediante el ajuste de la velocidad de agitación a 1.100 rpm durante 30 minutos a 35 °C, mientras que se introdujo un flujo de burbujas de gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción para eliminar el oxígeno. La temperatura se elevó a 70 °C durante 15 minutos y se dejó reaccionar durante otras 4 horas. Tras 3 horas, se añadieron 1 g de la fase C a la mezcla. Después de 4 horas se detuvo la reacción con lo que se obtuvo una dispersión de microcápsulas.

10 La proporción en peso del de material del núcleo con respecto al material de la corteza en este ejemplo es de 5.98:1; los expertos en la técnica pueden entender cómo se puede alterar la proporción mediante la modificación de las cantidades de ingredientes.

#### Ejemplo 7: Preparación de microcápsulas

15 Se equipó un recipiente agitado cerrado de 250 ml con un agitador de tipo ancla. Se cargó a continuación con la fase A y la fase B, sucesivamente.

##### Fase A

Agua	150,00 g
Dodecilsulfato de sodio	0,375 g

##### Fase B

20 Composición de fragancia, 5 *	42,55 g
Ácido metacrílico	1,88 g
Metacrilato de metilo	0,66g
Diacrilato de 1,4-butanodiol	1,7 g
Peróxido de lauroilo	0,15 g

##### 25 Fase C

Peroxodisulfato de potasio al	2,5% 0,25 g
Agua	9,75 g

\* como se describe anteriormente para el ejemplo 5

30 Se añadieron la fase B y luego la fase A al reactor y el agitador comenzó en el tiempo T0. La carga se procesó a una emulsión finamente dispersada mediante el ajuste de la velocidad de agitación a 1.100 rpm durante 30 minutos a 35 °C, mientras que se introdujo un flujo de burbujas de gas nitrógeno a través de la mezcla de reacción para eliminar el oxígeno. La temperatura se elevó a 70 °C durante 15 minutos y se dejó reaccionar durante otras 4 horas. Tras 3 horas, se añadieron 1 g de la fase C a la mezcla. Después de 4 horas se detuvo la reacción con lo que se obtuvo una dispersión de microcápsulas.

35 La proporción en peso del de material del núcleo con respecto al material de la corteza en este ejemplo es de 10.03:1; los expertos en la técnica pueden entender cómo se puede alterar la proporción mediante la modificación de las cantidades de ingredientes.

#### Ejemplos 8-9: Estabilidad de las microcápsulas en detergente líquido

40 Se prepararon dos dispersiones de microcápsulas usando los procedimientos de los ejemplos 4 y 5. A continuación, cada dispersión se dosificó en el equivalente de un 1,0% de dispersión de microcápsulas en muestras de detergente líquido Henkel Kraft Gel, que tiene una densidad de 1,070-1,080 g/cm<sup>3</sup> y se sometió prueba frente a la estabilidad. La composición de fragancia usada en las microcápsulas se da en la tabla 8 a continuación:

**Tabla 8**

	Composición de fragancia	Proporción en peso de núcleo con respecto a corteza
Ejemplo 8	5	1.47:1
Ejemplo 9	5	2.94:1

Después de un periodo de almacenamiento de 1 día a 40 °C, las microcápsulas de ambos ejemplos 8 y 9 se mantuvieron bien distribuidas por todo el líquido detergente.

**Ejemplo 10: Composición de fragancia 6**

- 5 Se formuló una composición de fragancia para la encapsulación como en la tabla 9 incluida a continuación, que muestra cómo la densidad de la composición de fragancia se puede modificar mediante la adición de ingredientes orgánicos solubles en aceite de alta densidad (ingredientes de categoría B) a la composición de fragancia 2 para aumentar la densidad y para que coincida con la densidad más próxima a la de un producto de consumo líquido objetivo.

**Tabla 9**

	% en peso de composición de fragancia 2	% en peso de octaacetato de sacarosa	Densidad* (g/cm <sup>3</sup> )
Composición de fragancia 6	70	30	1,0586

- 10 \* medida a 20 °C de acuerdo con ASTM D4052

Esta composición de fragancia es adecuada para la encapsulación por el procedimiento de los ejemplos 4-7.

**Ejemplo 11: Composición de fragancia 7**

En la tabla 10 a continuación se incluye un ejemplo adicional de una composición de fragancia de la invención que incluye un aceite esencial.

- 15 **Tabla 10**

Ingrediente	N.º CAS	% en peso	Categoría de los materiales
Aceite de amiris	8015-65-4	21,44	A (véase la tabla 11)
Acetato de bencilo	140-11-4	7,16	A
Cedril metil éter	19870-74-7	2,30	A
Acetato de cedrenilo	77-54-3	2,0	A
Dihidroisojasmonato	37172-53-5	13,24	A
Etilvainillina	121-32-4	1,85	A
2-heptilciclopentanona	137-03-1	1,43	C
Heliotropina	120-57-0	11,08	A
Undecalactona gamma	104-67-6	1,43	C
(1,7,7-trimetilbicyclo [2,2,1]hept-2-il)ciclohexanol	68877-29-2	4,07	C
Brasilato de etileno	105-95-3	27,79	A
Citrato de trietilo	77-93-0	5,66	B

## ES 2 597 980 T3

Miristato de isopropilo	110-27-0	0,55	C
-------------------------	----------	------	---

Los principales componentes del aceite de amiris se enumeran en la tabla 11 a continuación que representa el 70,3% en peso de todos los componentes del aceite de amiris. El aceite usado tenía una densidad de 0,959 g/cm<sup>3</sup> medida a 20 °C de acuerdo con ASTM D4052 y los principales componentes son compuestos cíclicos que tienen valores de ClogP superiores a 1,5 pero inferiores a 6,00. Así, el aceite de amiris es un ingrediente de categoría A. Otros siete ingredientes de alta densidad con valores de ClogP entre 1,00 y 6,00 y un ingrediente de categoría B (citrate de trietilo) hacen que el porcentaje total combinado de los ingredientes de alta densidad de la composición de fragancia sea de 92,52% en peso. Esta composición de fragancia es adecuada para la encapsulación por los procedimientos de los Ejemplos 4-7.

**Tabla 11**

Ingrediente	N.º CAS	% en peso	Peso mol	Clog P
Valerianol	20489-45-6	21,5	222,4	4,62
7-epi-a-eudesmol	123123-38-6	10,7	222,4	4,69
Elemol	639-99-6	9,10	222,4	4,75
β eudesmol	473-15-4	7,9	222,4	4,68
γ Eudesmol	1209-71-8	6,6	222,4	4,86
α eudesmol	473-16-5	4,80	222,4	4,68
β sesqui-felandreno β	20307-83-9	4,70	204,3	4,70
Selina-3,7(11)dieno *	6813-21-4	2,50	204,3	6,73
Zingibereno*	495-60-3	2,50	204,3	6,60

10 \* Zingibereno y Selina-3,7(11)dieno tienen valores de ClogP fuera del intervalo de 1,00 a 6,00.

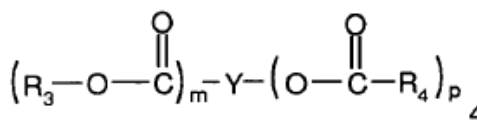
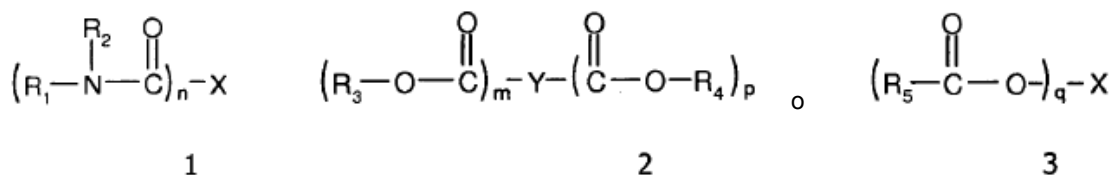
REIVINDICACIONES

1. Una microcápsula de núcleo-corteza en la que:
  - la corteza de la microcápsula está libre de formaldehído y está hecha de materiales de partida de tal manera que el 50% -100% en peso de dichos materiales tiene una densidad igual o inferior a 1,05 g/cm<sup>3</sup>;
- 5 - el núcleo de la microcápsula contiene una composición de fragancia, comprendiendo la composición:
  - a) un 20%-100% en peso de al menos un material de fragancia cíclico con una densidad superior a 0,950 g/cm<sup>3</sup> y un ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00;
  - b) un 0%-50% en peso de al menos un compuesto orgánico soluble en aceite que tiene una densidad superior a 0,950 g/cm<sup>3</sup>;
  - 10 c) un 0%-80% en peso de al menos un material seleccionado de ingredientes de fragancia cíclicos con densidades iguales o inferiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup> e ingredientes de fragancia no cíclicos con densidades que pueden ser superiores o inferiores a 0,950 g/cm<sup>3</sup>;

donde la suma de a), b) y c) es igual a un 100%,

en la que la proporción en peso de materiales del núcleo con respecto a materiales de la corteza está en el intervalo de 50:1 a 1:1; y

15 en la que dichos materiales de partida comprenden al menos un 50% en peso, preferentemente al menos un 60% en peso, de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilatos.
2. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con la reivindicación 1, en la que al menos un 60% en peso, preferentemente al menos un 70% en peso de los materiales de partida tiene una densidad igual o inferior a 1,05 g/cm<sup>3</sup>.
- 20 3. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que dichos materiales de partida tienen una densidad en el intervalo de 0,700 g/cm<sup>3</sup> a 1,05 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,800 g/cm<sup>3</sup> a 1,05 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de 0,850 g/cm<sup>3</sup> a 1,05 g/cm<sup>3</sup>.
- 25 4. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dichos materiales de partida comprenden de un 20% a un 75% en peso de uno o más polímeros de reticulación.
5. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de fragancia comprende de un 25% a un 100% en peso, preferentemente de un 30% a un 100% en peso, más preferentemente de un 40% a un 100% en peso, incluso más preferentemente de un 50% a un 100% en peso de al menos un material de fragancia cíclico con una densidad superior a 0,950 g/cm<sup>3</sup> y un ClogP en el intervalo de 1,00 a 6,00.
- 30 6. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho al menos un material de fragancia cíclico tiene una densidad en el intervalo de 1,000 g/cm<sup>3</sup> a 1,500 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 1,050 g/cm<sup>3</sup> a 1,400 g/cm<sup>3</sup>.
7. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho al menos un material de fragancia cíclico tiene un ClogP en el intervalo de 1,00 a 5,00, preferentemente de 2,00 a 5,00, y más preferentemente de 2,00 a 4,50.
- 35 8. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho compuesto orgánico soluble en aceite es un compuesto de poliacilo con una densidad superior a 1,000 g/cm<sup>3</sup>, representado por las fórmulas 1 a 4 a continuación:



en la que:

- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, son independientemente hidrógeno o un grupo metilo o pueden estar unidos a un carbono en X para formar una lactama;
  - R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineal o ramificado;
  - 5 - R<sub>5</sub> es un metilo o un grupo etilo;
  - n, m y q tienen un valor de número entero de 1 a 12, preferentemente de 2 a 8 y más preferentemente de 3 a 8;
  - p tiene un valor de número entero de 0 a 12;
  - X, Y y Z son independientemente un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, alcarilo o arilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituido o no sustituido lineal, ramificado o cíclico.
- 10 9. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la proporción en peso de materiales del núcleo con respecto a materiales de la corteza está en el intervalo de 20:1 a 1:1, preferentemente de 10:1 a 1:1.
- 15 10. La microcápsula de núcleo-corteza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición del núcleo tiene una densidad en el intervalo de 0,950 g/cm<sup>3</sup> a 1,100 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,975 g/cm<sup>3</sup> a 1,050 g/cm<sup>3</sup>.
11. Un producto de consumo líquido que tiene una densidad en el intervalo de 0,900 g/cm<sup>3</sup> a 1,400 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,900 g/cm<sup>3</sup> a 1,250 g/cm<sup>3</sup>, que comprende microcápsulas de núcleo-corteza como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 20 12. El producto de consumo líquido de acuerdo con la reivindicación 11, que es un producto para el hogar, de lavandería, de cuidado personal o cosmético.
13. El producto de consumo líquido de acuerdo con la reivindicación 12, que es un suavizante de tejidos.
14. El suavizante de tejidos de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende más de un 50% en peso de agua y de un 3% a un 40% en peso de tensioactivo(s) catiónico(s).