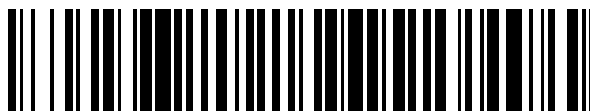


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 440**

51 Int. Cl.:

A61K 8/11 (2006.01)

B01J 13/14 (2006.01)

B01J 13/16 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2011 PCT/EP2011/060599**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11161229**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11729951 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2585028**

54 Título: **Procedimiento para la producción de microcápsulas**

30 Prioridad:

25.06.2010 GB 201010701

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

21.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOTZ, JUTTA y
DENUJELL, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 602 440 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

Procedimiento para la producción de microcápsulas

5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la producción de microcápsulas, y a utilidades de estas micropartículas en productos de consumo.

10 Las microcápsulas son polvos o partículas que comprenden un núcleo y un material de pared que rodea el núcleo, en las que el núcleo es una sustancia sólida, líquida o gaseosa, que está rodeada por el material sólido, generalmente polimérico, de la pared. Pueden ser sólidas, es decir, comprender un solo material. Las microcápsulas tienen un diámetro promedio de 1 a 1000 μ m.

15 Son conocidos múltiples materiales de envoltura para la producción de microcápsulas. La envoltura puede comprender materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Materiales naturales de la envoltura son, por ejemplo, goma arábiga, agar, agarosa, maltodextrinas, ácido alginico o sus sales, por ejemplo, alginato de sodio o alginato de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, colágeno, quitosán, lecitinas, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos, tales como almidón o dextrano, polipéptidos, hidrolizados de proteína, sacarosa y ceras. Los materiales de la envoltura semisintéticos son, entre otros, celulosa modificada químicamente, en particular, ésteres de celulosa y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa y también derivados de almidón, en particular, éteres y ésteres de almidón. Los materiales de la envoltura sintéticos son, por ejemplo, polímeros tales como poliacrilatos, poliamidas, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona.

20 Dependiendo del tipo de material de la envoltura y el procedimiento de producción, las microcápsulas se forman en cada caso con diferentes propiedades en lo que se refiere al diámetro, la distribución de tamaños y las propiedades físicas y/o químicas.

25 Por lo tanto, existe una necesidad continua de desarrollar nuevos procedimientos de producción con el fin de poder dar a conocer microcápsulas con propiedades adaptadas.

30 Un primero objeto de la presente solicitud es un producto de consumo, tal como se define en las reivindicaciones.

35 Un segundo objeto de la presente solicitud es la utilización de microcápsulas, según se define en las reivindicaciones. La presente solicitud se refiere además a un procedimiento para la producción de microcápsulas que contienen una envoltura y un núcleo de aceite de fragancia, en el que una solución acuosa de un coloide protector y una solución de una mezcla, como mínimo, de dos isocianatos (A) y (B) estructuralmente diferentes, como mínimo, difuncionales en dicho aceite se incorporan conjuntamente hasta que se forma una emulsión, a la que se añade a continuación una amina, como mínimo, difuncional, y que posteriormente se calienta a temperaturas, como mínimo, de 60°C hasta que se forman las microcápsulas, en el que el isocianato (B) se selecciona entre los isocianatos modificados aniónicamente o entre los isocianatos que contienen óxido de polietileno o mezclas de estos tipos y el isocianato (A) no está cargado, pero no es un isocianato que contiene óxido de polietileno.

40 El procedimiento tiene la ventaja de que se pueden producir microcápsulas de un tamaño o distribución de tamaños predeterminados de forma selectiva, siendo posible en la presente invención producir, en particular, microcápsulas relativamente pequeñas con diámetros de 10 a 60 μ m. Además, se obtienen cápsulas con una mayor estabilidad mecánica. En la presente invención, se obtienen particularmente cápsulas cuyas envolturas tienen sólo una baja permeabilidad a los ingredientes líquidos.

45 En principio, se produce siempre una solución acuosa del coloide protector, y para ello los isocianatos (A) y (B) se disuelven en el aceite de la fragancia, que más tarde forma el núcleo de las microcápsulas; a continuación, se añaden los componentes de amina y la mezcla se calienta hasta que se forma una emulsión. La temperatura para la reacción de los isocianatos con los componentes de amina debe ser, como mínimo, de 60°C, pero mejor de 70°C, pero preferentemente de 75 a 90°C y, en particular, de 85 a 90°C, con el fin de asegurar el progreso suficientemente rápido de la reacción.

50 En el presente documento, puede ser preferente aumentar la temperatura en etapas (por ejemplo, en 10°C, en cada caso) hasta en el momento en el que, tras la finalización de la reacción, la dispersión se enfría hasta temperatura ambiente (21°C). El tiempo de reacción depende normalmente de las cantidades y temperaturas utilizadas. Por lo general, sin embargo, se establece la temperatura elevada para la formación de las microcápsulas entre, aproximadamente, 60 minutos a 6 horas o hasta 8 horas.

55 Según la presente enseñanza, la adición de la amina tiene lugar además preferentemente con el aporte de energía, por ejemplo, mediante la utilización de un aparato de agitación.

60 Con el fin de formar una emulsión en el presente procedimiento, las respectivas mezclas se emulsionan mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante la introducción de energía en la mezcla

a través de agitación, utilizando un agitador adecuado hasta que la mezcla emulsiona. El pH se ajusta preferentemente utilizando bases acuosas, dándose preferencia a la utilización de una solución de hidróxido de sodio (por ejemplo, al 5% en peso).

5 Es esencial para el procedimiento que se utilicen, como mínimo, dos isocianatos (A) y (B) estructuralmente diferentes. Estos se pueden añadir en forma de una mezcla o por separado uno del otro en el procedimiento de la premezcla acuosa (1) que contiene el coloide protector y, a continuación, se emulsionan y se hacen reaccionar con la amina. También es concebible dosificar ambas mezclas de (A) y (B), y también los isocianatos individuales (A) y (B) por separado en diferentes momentos.

10 En una realización preferente, el procedimiento se lleva a cabo tal como sigue:

(a) se prepara una premezcla (I) a partir de agua y un coloide protector;

15 (b) se ajusta esta premezcla a un pH en el intervalo de 5 a 12;

(c) se prepara una premezcla adicional (II) a partir del aceite de fragancia junto con los isocianatos (A) y (B);

(d) se incorporan conjuntamente las dos premezclas (I) y (II) hasta que se forma una emulsión y

20 (e) se dosifica a continuación la amina, como mínimo, difuncional en la emulsión de la etapa (d) y

(f) se calienta a continuación la emulsión a temperaturas, como mínimo, de 60°C hasta que se forman las microcápsulas.

25 Puede ser ventajoso el ajustar el pH en la etapa (b) a valores de 8 a 12. En el presente documento son idóneas las bases acuosas, preferentemente una solución acuosa de hidróxido de sodio. Preferentemente, la formación de la emulsión en la etapa (d), pero también en la etapa (e) se asegura mediante la utilización de un agitador adecuado.

30 Otra realización igualmente preferente prevé que

(a) se prepare una premezcla (I) a partir de agua y un coloide protector;

(b) se ajuste esta premezcla a un pH en el intervalo de 5 a 12;

35 (c) se prepare una premezcla adicional (II) a partir de un aceite de fragancia con el isocianato (A);

(d) se forme mediante agitación una emulsión a partir de las premezclas (I) y (II) y a ésta

40 (e) se le añada el segundo isocianato (B), y posteriormente se ajuste el pH de la emulsión a un valor de 5 a 10;

(f) y se dosifique posteriormente la amina, como mínimo, difuncional en la emulsión de la etapa (e) y

(g) se caliente posteriormente a temperaturas, como mínimo, de 60°C hasta que se formen las microcápsulas.

45 En este procedimiento, se añaden los isocianatos (A) y (B) por separado al coloide protector antes de la adición de la amina y antes de que se lleve a cabo la reacción para dar las microcápsulas. En el presente documento, la formación de la emulsión - como la mezcla en la etapa (e), tiene lugar preferentemente también mediante la utilización de un aparato de agitación.

50 El pH en la etapa (e) se ajusta preferentemente a valores de 7,5 a 9,0. Para la etapa (b), el valor se puede ajustar del mismo modo de 8 a 12. En particular, son idóneas para este propósito las bases acuosas, preferentemente una solución acuosa de hidróxido de sodio.

55 Microcápsulas

En el contexto de la presente enseñanza, las microcápsulas tienen una envoltura preparada a partir de un producto de reacción, como mínimo, de dos isocianatos diferentes, como mínimo, difuncionales con aminas, preferentemente con poliaminas. La reacción es una policondensación entre los isocianatos y las aminas, lo que conduce a un derivado de poliurea.

60 Las microcápsulas pueden estar presentes en forma de dispersiones acuosas, siendo la fracción en peso de estas dispersiones en las cápsulas, preferentemente, de entre el 15 y 45% en peso y, preferentemente, del 20 al 40% en peso. Las microcápsulas tienen un diámetro promedio en el intervalo de 1 a 500 μ m y, preferentemente, de 1 a 50 μ m o de 5 a 25 μ m.

65

La cantidad de aceite de fragancia puede variar en el intervalo del 10 al 95% en peso, basándose en el peso de las cápsulas, en las que fracciones del 70 al 90% en peso pueden ser ventajosas. Como resultado del procedimiento, se obtienen cápsulas que tienen típicamente relaciones de núcleo/envoltura (p/p) de 20:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 2:1 y en particular de 4:1 a 3:1.

5 Las microcápsulas que se producen mediante el presente procedimiento están preferentemente libres de formaldehído.

10 Coloide protector

Durante la reacción entre los isocianatos y las aminas, debe estar presente un coloide protector. Este es, preferentemente, una polivinilpirrolidona (PVP). Los coloides protectores son sistemas poliméricos que, en suspensiones o dispersiones, impiden la aglutinación entre sí (aglomeración, coagulación, floculación) de las sustancias emulsionadas, suspendidas o dispersadas. Durante la solvatación, los coloides protectores se unen a grandes cantidades de agua y en soluciones acuosas producen altas viscosidades dependiendo de la concentración. En el contexto del procedimiento dado a conocer en el presente documento, el coloide protector puede tener también propiedades emulsionantes. Preferentemente, la solución acuosa de coloide protector se prepara de la misma manera con agitación.

20 El coloide protector puede ser un constituyente de la envuelta de la cápsula, pero no tiene por qué serlo, siendo posibles en el presente documento cantidades del 0,1 a, como máximo, el 15% en peso, pero preferentemente en el intervalo del 1 al 5% en peso y, en particular, del 1,5 al 3% en peso, basado en el peso de las cápsulas.

25 Isocianatos

Los isocianatos son derivados orgánicos sustituidos en N ($R-N=C=O$) de ácido isocianico tautomérico (HNCO) en estado libre con ácido cianhídrico. Los isocianatos orgánicos son compuestos en los que el grupo isocianato ($-N=C=O$) está unido a un radical orgánico. Los isocianatos polifuncionales son aquellos compuestos con dos o más grupos isocianato en la molécula.

30 Según la presente invención, se utilizan isocianatos, como mínimo, difuncionales, preferentemente polifuncionales, es decir, todos los isocianatos aromáticos, alicíclicos y alifáticos son adecuados, siempre que tengan, como mínimo, dos grupos isocianato reactivos.

35 Preferentemente, los isocianatos polifuncionales adecuados contienen, en promedio, de 2 a un máximo de 4 grupos NCO. Es preferente la utilización de diisocianatos, es decir, ésteres de ácido isocianico con la estructura general $O=C=N-R-N=C=O$, en los que, en el presente documento, R' son radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos.

40 Los isocianatos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de 1,5 -naftileno, diisocianato de 4,4' -difenilmetano (MOI), MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilo (TMXDI), diisocianato de 4,4' - difenildimetilmetano, diisocianato de di - y tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4' -dibencilo, diisocianato de 1,3 -fenileno, diisocianato de 1,4 -fenileno, los isómeros de diisocianato de tolueno (TDI), opcionalmente en una mezcla, 1 -metil -2,4 -diisocianatociclohexano, 1,6 -diisocianato -2,2,4 -trimetilhexano, 1,6 -diisocianato -2,4,4 -trimetilhexano, 1 -isocianatometil -3 -isocianato -1,5,5 -trimetilciclohexano, diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4' -diisocianatofenilperfluoroetano, 1,4 -diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4 -diisocianato de butano, 1,6 -diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4 -diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, éster bisisocianatoetilico del ácido ftálico, además poliisocianatos con átomos de halógeno reactivos, tales como 2,4 -diisocianato de 1 -clorometilfenilo, 2,6 -diisocianato de 1 -bromometilfenilo, 4,4' -difenildiisocianato de éter de 3,3 -bisclorometilo. Se obtienen poliisocianatos que contienen azufre, por ejemplo, mediante la reacción de 2 moles de diisocianato de hexametileno con 1 mol de tioglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo. Además, son diisocianatos adecuados diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4 -diisocianato de butano, 1,2 -diisocianato de dodecano y diisocianato de ácido graso dímero.

55 Una característica esencial del presente procedimiento es la utilización obligatoria de dos isocianatos (A) y (B) estructuralmente diferentes.

Los isocianatos adecuados del tipo (A) son, como mínimo, compuestos divalentes (es decir, compuestos que contienen, como mínimo, dos grupos isocianato $-N=C=O$).

60 Representantes típicos pueden ser diisocianato de hexametileno (HDI), o sus derivados, por ejemplo, biuret de HDI (disponible en el mercado por ejemplo como Desmodur N3200), trimeros de HDI (disponible en el mercado como Desmodur N3300) o además diisocianatos de dicitlohexilmetano (disponible en el mercado como Desmodur W). El 2,4 -diisocianato de tolueno o el diisocianato de difenilmetano son igualmente adecuados.

El segundo isocianato de tipo (B) es estructuralmente diferente del isocianato del tipo (A) y, específicamente, el isocianato del tipo (B) debe ser bien un isocianato aniómicamente modificado o bien un isocianato que contiene óxido de polietileno (o cualquier mezcla de estos dos tipos de isocianato).

5 Los isocianatos modificados aniómicamente son conocidos por sí mismos. Preferentemente, estos isocianatos del tipo (B) contienen, como mínimo, dos grupos isocianato en la molécula. Uno o más radicales de ácidos sulfónicos están presentes preferentemente como grupos aniónicos. Preferentemente, los isocianatos del tipo (B) que se seleccionan son oligómeros, en particular trímeros, de 1,6 -diisocianato de hexano (HDI). Se conocen productos comerciales de estos isocianatos modificados aniómicamente, por ejemplo, bajo la marca Bayhidur (Bayer), por ejemplo Bayhidur XP.

También son conocidos los isocianatos que contienen óxido de polietileno (con, como mínimo, dos grupos isocianato) y se describen, por ejemplo, en el documento US 5.342.556. Algunos de estos isocianatos son autoemulsionables en agua, lo que puede ser ventajoso en el contexto del presente procedimiento, dado que puede ser posible prescindir de una etapa de emulsificación independiente.

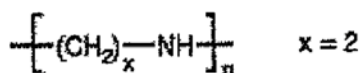
La relación en peso de los dos isocianatos (A) y (B) se ajusta en el intervalo de 10:1 a 1:10, pero en particular en el intervalo de 5:1 a 1:5 y en particular en el intervalo de 3:1 a 1:1.

20 También es posible utilizar mezclas de diferentes isocianatos de los tipos (A) y (B). Además de los isocianatos (A) y (B), también se pueden utilizar isocianatos adicionales en el procedimiento según la presente invención.

Preferentemente, sin embargo, se utilizan solamente isocianatos modificados aniómicamente como el componente (B) en el presente procedimiento.

25 Aminas

Aminas, como mínimo difuncionales, pero preferentemente polietileniminas (PEI), se utilizan como componente adicional en el procedimiento según la presente invención. Las polietileniminas son generalmente polímeros en las cadenas principales de los cuales hay grupos NH, que están separados entre sí en cada caso por dos grupos metileno:

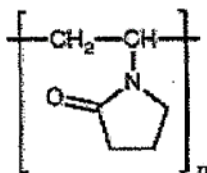


35 Las polietileniminas pertenecen a los polielectrolitos y a los polímeros complejantes. Las polietileniminas lineales de cadena corta, con una fracción correspondientemente elevada de grupos amino primarios, es decir, productos de fórmula general $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}]_n\text{H}$ ($n = 2$: dietilentriamina; $n = 3$: trietilentetramina; $n = 4$: tetraetilenpentamina) a veces se denominan polietilenaminas o polialquilendiaminas.

40 En los procedimientos según la presente invención, se utilizan preferentemente polietileniminas con un peso molecular, como mínimo, de 500 g/mol, preferentemente de 600 a 30.000 o 650 a 25.000 g/mol y en particular de 700 a 5.000 g/mol u 850 a 2.500 g/mol.

Coloides protectores

45 En el procedimiento según la presente invención, se utiliza PVP como coloide protector. PVP es la abreviatura de polivinilpirrolidonas (también conocidas como polividona). Según Römpp Chemie Lexikon, en la edición *online* 3.6 de 2010, son [poli(1 -vinilpirrolidin -2 -onas)], es decir, polímeros (polímeros de vinilo) que se ajustan a la fórmula general:



50 Las polivinilpirrolidonas comerciales estándar tienen masas molares en el intervalo de, aproximadamente, 2.500 -750.000 g/mol, que se caracterizan por su indicación de los valores de K y tienen - en función del valor K - temperaturas de transición vítrea desde 130 hasta 175°C. Se suministran como polvos blancos, higroscópicos o como solución acuosa.

55 En los procedimientos según la presente invención, es preferente la utilización de PVP con un peso molecular elevado, es decir, más de 400.000 g/mol y, preferentemente, de 500.000 g/mol a 2.000.000 g/mol. Es preferente

además, que las polivinilpirrolidonas tengan un valor de K de más de 60, preferentemente más de 75 y, en particular más de 80. Un intervalo preferente para el valor de K está entre 65 y 90.

Aceite de fragancia

Las microcápsulas producidas utilizando el procedimiento descrito anteriormente contienen un núcleo de aceite de fragancia. Los isocianatos deben ser solubles en el aceite que forma el núcleo. El término "aceite de fragancia" se refiere a uno o una mezcla de componentes de perfume, opcionalmente mezclados con un disolvente, diluyente, vehículo adecuado u otro adyuvante, que está destinado a ser utilizado para proporcionar un olor deseado a un producto de consumo.

Se puede utilizar toda clase de ingredientes de perfume, tal como resultará evidente para un experto en la materia, y no es necesario proporcionar una lista exhaustiva en el presente documento. Entre los ejemplos de componentes de perfume y mezclas de los mismos que se pueden utilizar para la preparación de estos aceites de fragancia se pueden incluir productos naturales tales como aceites esenciales, absolutos, resinoides, resinas, concretos, etc., y componentes de perfume sintéticos tales como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, ésteres, acetales, cetales, nitrilos, etc., incluyendo compuestos saturados e insaturados, compuestos alifáticos, compuestos carbocíclicos y heterocíclicos. Ejemplos de estos componentes de perfume son: geraniol, acetato de geraniol, linalol, acetato de linalilo, tetrahidrolinalol, citronelol, acetato de citronelilo, dihidromircenol, acetato de dihidromircenilo, acetato de tetrahidromircenol, terpineol, acetato de terpinilo, nopol, acetato de nopilo, 2 -feniletanol, 2 -feniletilo, alcohol bencilico, acetato de bencilo, salicilato de bencilo, benzoato de bencilo, acetato de estiralilo, salicilato de amilo, dimetilbencilcarbinol, acetato de triclorometilfenilcarbinilo, acetato de p -terc -butilciclohexilo, acetato de isononilo, acetato de vetiverilo, vetiverol, aldehído alfa -n -amilcinámico, aldehído alfa -hexilcinámico, 2 -metil -3 -(p -terc -butilfenil)propanal, 2 -metil -3 -(p -isopropilfenil)propanal, 3 -(p -terc -butilfenil)propanal, acetato de triciclodecenilo, propionato de triciclodecenilo, 4 -(4 -hidroxi -4 -metilpentil) -3 -ciclohexenocarbaldehído, 4 -(4 -metil -3 -pentenil) -3 - ciclohexenocarbaldehído, 4 -acetoxi -3 -pentiltetrahidropirano, dihidrojasmonato de metilo, 2 -n -heptilciclopentanona, 3 -metil -2 -pentilciclopentanona, n -decanal, n -dodecanal,

9 -decanol -1, isobutirato de fenoxietilo, fenilacetaldehído dimetil acetal, fenilacetaldehído dietil acetal, geranonitrilo, citronelonitrilo, acetato de cedrilo, 3 -isocamfilciclohexanol, metil cedril éter, isolongifolanona, nitrilo aubepina, aubepina, heliotropina, cumarina, eugenol, vainillina, óxido de difenilo, hidroxicitronelal, iononas, metil iononas, isometilil iononas, ironas, cis -3 -hexenol y ésteres de los mismos, fragancias de almizcle de indano, fragancias de almizcle de tetralina, fragancias de almizcle de isocromano, cetonas macrocíclicas, fragancias de almizcle de macrolactona, brasillato de etileno, fragancias de nitroalmizcle aromáticas. Los aceites de fragancia también pueden contener un precursor o precursores de fragancia de los diversos ingredientes de perfume, entre los que se incluyen cualquiera de los mencionados de forma específica anteriormente.

Los disolventes, diluyentes o vehículos adecuados para los perfumes mencionados anteriormente son por ejemplo: etanol, isopropanol, éter monoetilico de dietilenglicol, dipropilenglicol, ftalato de dietilo, citrato de trietilo y similares. Se pueden encontrar ejemplos de materiales de soporte, diluyentes, disolventes y otros agentes auxiliares utilizados de forma habitual conjuntamente con los aceites de fragancia en, por ejemplo, S. Arctander, "Perfume and Flavour Materials of Natural Origin" ("Materiales de perfume y aroma de origen natural"), Elizabeth, N. J., 1960, S. Arctander, "Perfume and Flavour Chemicals" (Productos químicos de perfume y aroma"), vol. I y II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, 1994, y J. M. Nikitakis (Ed.), "CTFA Cosmetic Ingredient Handbook" (Manual de ingredientes cosméticos de la CTFA), 1ª ed., The Cosmetic, Toiletary and Fragrance Association, Inc., Washington, 1988.

La presente invención da a conocer, además, dispersiones acuosas que comprenden del 5 al 50% en peso, en base al peso total de la dispersión, preferentemente, del 15 al 40% en peso, de microcápsulas que se pueden producir mediante el procedimiento anterior. Un intervalo preferente adicional es entre el 20 y el 35% en peso. Preferentemente, estas dispersiones acuosas se obtienen directamente a partir del procedimiento descrito anteriormente.

Las dispersiones de microcápsulas que se obtienen mediante el presente procedimiento se pueden utilizar para perfumar toda clase de productos de consumo. En el presente documento no se puede dar una lista exhaustiva de productos de consumo y el experto en la técnica apreciará el ámbito de aplicación de dichas microcápsulas. Los productos de consumo se seleccionan del grupo que comprende aplicaciones de lavado de ropa, entre las que se incluyen suavizantes, detergentes líquidos y detergentes en polvo; aplicaciones para el cuidado personal y cuidado del cabello entre las que se incluyen champú, acondicionadores, cremas de peinado, acondicionadores sin aclarado, gel fijador, jabones, cremas corporales, desodorantes y antitranspirantes; y aplicaciones de limpieza del hogar.

La presente invención da a conocer, además, microcápsulas preferentemente libres de formaldehído que contienen un núcleo de aceite de la fragancia, y una envuelta de un producto de reacción, como mínimo, de dos isocianatos diferentes (A) y (B), como mínimo, difuncionales, en el que el isocianato (B) debe ser un isocianato aniónicamente modificado o un isocianato que contiene óxido de polietileno o mezclas de los tipos, y una amina, como mínimo, difuncional, con la condición de que durante la producción de las microcápsulas la relación en peso entre los

isocianatos (A) y (B) esté en el intervalo de 10:1 a 1:10. Preferentemente, las relaciones en peso mencionadas anteriormente se pueden ajustar, en las que se puede atribuir especial importancia a la relación de 3:1 a 1:1.

5 Estas microcápsulas tienen preferentemente diámetros de 1 a 50 μm y, preferentemente, diámetros de 2 a 45 μm . Pueden estar presentes en forma de una dispersión acuosa, en la que la fracción de las cápsulas puede ser del 1 al 90% en peso, pero preferentemente del 5 al 50% en peso.

A continuación, sigue una serie de ejemplos que sirven para ilustrar la presente invención.

10 Ejemplo 1 - Encapsulación

Se preparó una fase oleosa cuando se añadieron Desmodur W (Bayer) y Bayhidur XP2547 (Bayer) en aceite de perfume a un nivel del 12,6% y 3,4%, respectivamente.

15 Se preparó una fase acuosa (solución S1) añadiendo Luviskol K90 (BASF) a agua, a un nivel del 4,5%. El pH de la solución se ajustó a 10 por adición de un tampón de pH=10 al 0,5%.

Se preparó una fase acuosa (solución S2) añadiendo Lupasol PR8515 (BASF) a agua, a un nivel del 20%.

20 Las cápsulas se prepararon según el siguiente procedimiento:

25 Se mezclaron 300 g de la fase oleosa con 600 g de solución S1, para formar una emulsión de aceite en agua, en un reactor de 1 l equipado con un agitador MIG operando a 1000 rpm. Después de 30 minutos de mezcla, se añadieron 100 g de la solución S2 durante un período de 1 minuto. Después de 30 minutos, la suspensión se calentó hasta 70°C (1 h), y después se mantuvo durante 2 horas a 70°C, después se calentó a 80°C y se mantuvo durante 1 hora a 80°C, después se calentó a 85°C y se mantuvo durante 1 hora a 85°C, después se enfrió a 70°C y se mantuvo durante 1 hora a 70°C antes del enfriamiento final a 25°C.

30 Ejemplo 2 - Aplicación para el cuidado del cabello

Se llevaron a cabo ensayos de postizos de cabello utilizando protocolos estándar para el cabello con una dosis de perfume del 0,2%. Las cápsulas se preparan según la receta dada en el ejemplo 1. La composición de perfume se da en la tabla siguiente. El rendimiento de las cápsulas se evaluó mediante una comparación directa con el perfume libre (aceite no encapsulado).

35

	%
AGRUMEX	30
BUTIRATO DE AMILO	2,5
GALBANONA	10
BUTIRATO DE ETIL 2 METILO	2,5
ACETATO DE HEXILO	5
NECTARILO	5
PECHE PURE	10
ACETATO DE PRENILO	6
TRIPLAL	4
ACETATO DE VERDILO	25

Protocolo para el champú

- Postizos utilizados: cabello europeo, virgen, que no está dañado (pero reutilizado varias veces)
- Humedecer el postizo con agua tibia y colocar en una balanza
- Exprimir 2,5 g de champú a lo largo del postizo mediante una jeringa
- Masajear el champú en el postizo de pelo durante 30 segundos
- Dejar que el postizo se empape con la espuma durante 1 minuto antes de enjuagar a mano bajo un chorro de agua caliente durante aproximadamente 30 segundos
- Apretar el postizo entre dos dedos para eliminar el exceso de agua
- Secar el postizo; bien colgarlo para secarlo al aire o secarlo inmediatamente utilizando un secador de pelo
- Dejar las muestras de secado al aire colgando en una habitación libre de olores durante 24 horas
- Evaluar cada postizo antes y después de peinar mediante la utilización de una escala de diez puntos: 0 = sin olor, 9 = muy fuerte

50

Protocolo para acondicionador de cabello:

Se siguió el mismo protocolo para el acondicionador excepto porque los postizos de cabello se lavaron previamente con un champú sin fragancia antes de aplicar el acondicionador

ES 2 602 440 T3

Muestra	Rendimiento en champú (antes / después del peinado)	Rendimiento en acondicionador (antes /después del peinado)
Aceite libre	0,2/0,2	0,5/0,5
Cápsula	2,3/3,9	3,8/6,1

Ejemplo 3 - Aplicación para el cuidado de tejidos

5 Se prepararon cápsulas según la receta dada en el ejemplo 1. La composición de perfume se da en la tabla siguiente. El rendimiento de las cápsulas se evaluó mediante una comparación directa con el perfume libre (aceite no encapsulado), en muestras recién preparadas y después de 1 mes de almacenamiento a 37°C.

	%
AGRUMEX	30
BUTIRATO DE AMILO	2,5
GALBANONA	10
BUTIRATO DE ETIL 2 METILO	2,5
ACETATO DE HEXILO	5
NECTARILO	5
PECHE PURE	10
ACETATO DE PRENILO	6
TRIPLAL	4
ACETATO DE VERDILO	25

10 Protocolo para la aplicación del detergente de tejidos

Las condiciones de lavado: 100 g de detergente en polvo perfumado, 1 kg de toallas de algodón, lavadora europea. Las muestras perfumadas se prepararon a un nivel del 0,5% de perfume en una base de detergente en polvo estándar y las condiciones de lavado utilizadas fueron las siguientes:

- el peso total del lavado fue de 1 kg
- máquinas europeas
- se realiza la evaluación antes y después de frotar toallas secadas por tendido y se secadas en secadora, mediante la utilización de una escala de 5 puntos: 0 = sin olor; 5 = muy fuerte

Protocolo para la aplicación del suavizante de tejidos

25 Las muestras perfumadas se prepararon a un nivel del 0,5% de perfume en una base de acondicionador de tejidos estándar que comprende el 13% del amonio cuaternario ARQUAD 2HT75 de Akzo, el 0,3% de silicona Dow Corning DB110 de Dow Corning, el 0,6% de CaCl₂ de Merck y el 0,15% de Bronidox de Henkel y las condiciones de lavado utilizadas fueron las siguientes:

- el peso total del lavado fue de 0,2 kg
- lavar con polvo de lavado no perfumado (90 g de polvo de lavado interno de Givaudan estándar) preparado antes de añadir 35 g del suavizante de tejidos perfumado
- máquinas europeas
- se realiza la evaluación se hace antes y después de frotar toallas secadas por tendido y secadas en secadora, mediante la utilización de una escala de 5 puntos: 0 = sin olor; 5 = muy fuerte

Rendimiento en el detergente en polvo (antes / después de frotar)				
Muestra	Recién preparada		Después de 1 mes de almacenamiento a 37°C	
	Secado por tendido	Secado en secadora	Secado por tendido	Secado en secadora
Aceite libre	1/1	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5
Cápsula	2,5/3,5	3/3,5	1/3	3/4

Rendimiento en el suavizante de tejidos (antes / después de frotar)				
Muestra	Recién preparada		Después de 1 mes de almacenamiento a 37°C	
	Secado por tendido	Secado en secadora	Secado por tendido	Secado en secadora
Aceite libre	1,5/1,5	1/1	1/1	0,5/0,5
Cápsula	2/3,5	2/3	1/3,5	1,5/3,5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto de consumo seleccionado entre el grupo que comprende aplicaciones de lavado, entre las que se incluyen suavizantes, detergentes líquidos y detergentes en polvo; aplicaciones para el cuidado personal y cuidado del cabello entre las que se incluyen champú, acondicionadores, cremas de peinado, acondicionadores sin aclarado, gel fijador, jabones, cremas para el cuerpo; desodorantes y antitranspirantes y aplicaciones de limpieza del hogar, que contiene microcápsulas que comprenden un núcleo de aceite de fragancia y una envoltura de un producto de reacción, como mínimo, de dos isocianatos diferentes (A) y (B), como mínimo, difuncionales, en el que el isocianato (B) debe ser un isocianato aniómicamente modificado o un isocianato que contiene óxido de polietileno o mezclas de estos tipos, y una amina, como mínimo, difuncional, con la condición de que durante la producción de las microcápsulas, la relación en peso entre los isocianatos (A) y (B) esté en el intervalo de 10:1 a 1:10.
- 10
- 15 2. Producto de consumo, según la reivindicación 1, en el que la microcápsula tiene un diámetro de 1 a 50 μ m.
3. Producto de consumo, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la microcápsula está presente en forma de una dispersión acuosa.
- 20 4. Producto de consumo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las microcápsulas se producen mediante un procedimiento en el que una solución acuosa de un coloide protector y una solución de una mezcla, como mínimo, de dos diisocianatos estructuralmente diferentes (A) y (B), como mínimo, difuncionales en un aceite de fragancia se incorporan conjuntamente hasta que se forma una emulsión, a la que a continuación se añade una amina, como mínimo, difuncional y que posteriormente se calienta a temperaturas, como mínimo, de 60°C hasta que se formen las microcápsulas, en el que el isocianato (B) se selecciona entre los isocianatos modificados aniómicamente o los isocianatos que contienen óxido de polietileno y el isocianato (A) no está cargado y no es un isocianato que contiene óxido de polietileno.
- 25
- 30 5. Producto de consumo, según la reivindicación 4, en el que se utiliza una polivinilpirrolidona como coloide protector.
6. Producto de consumo, según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que el isocianato (A) se selecciona entre el grupo que comprende 1,6 -diisocianato de hexano, biuret de 1,6 -diisocianato de hexano u oligómeros de 1,6 -diisocianato de hexano, en particular trímeros del mismo o diisocianato de dicitlohexanometileno.
- 35 7. Producto de consumo, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el isocianato (B) se selecciona entre el grupo de diisocianatos aniómicamente modificados que contienen en la molécula, como mínimo, un grupo de ácido sulfónico, preferentemente un grupo de ácido aminosulfónico.
- 40 8. Producto de consumo, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que la amina, como mínimo, difuncional utilizada es una polietilenimina.
9. Producto de consumo, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la relación en peso entre los isocianatos (A) y (B) está en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5 y, en particular, de 3:1 a 1:1.
- 45 10. Producto de consumo, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que la relación núcleo -envuelta (p/p) de las microcápsulas es de 20:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 2:1 y, en particular, de 4:1 a 3:1.
- 50 11. Producto de consumo, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que el procedimiento de formación de las microcápsulas tiene lugar según las siguientes etapas:
- (a) se prepara una premezcla (I) a partir de agua y un coloide protector;
- (b) se ajusta esta premezcla a un pH en el intervalo de 5 a 12;
- (c) se prepara una premezcla adicional (II) a partir del aceite de fragancia junto con los isocianatos (A) y (B);
- (d) se incorporan conjuntamente las dos premezclas (I) y (II) hasta que se forma una emulsión y
- 55 (e) se dosifica a continuación la amina, como mínimo, difuncional en la emulsión de la etapa (d) y
- (f) se calienta a continuación la emulsión a temperaturas, como mínimo, de 60°C, hasta que se forman las microcápsulas.
- 60 12. Producto de consumo, según la reivindicación 11, en el que el pH en la etapa (b) se ajusta de 8 a 12.
- 65 13. Utilización de las microcápsulas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para perfumar un producto de consumo seleccionado entre el grupo que comprende aplicaciones de lavado entre las que se incluyen suavizantes, detergentes líquidos y detergentes en polvo; aplicaciones para el cuidado personal y cuidado del cabello entre las que se incluyen champú, acondicionadores, cremas de peinado, acondicionadores sin aclarado, gel fijador, jabones, cremas para el cuerpo; desodorantes y antitranspirantes; y aplicaciones de limpieza del hogar.