

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 029**

51 Int. Cl.:

B01J 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006** **E 06256318 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017** **EP 1797946**

54 Título: **Proceso de preparación de un producto de microcápsula de alta estabilidad y método de uso del mismo**

30 Prioridad:

15.12.2005 US 304090

17.10.2006 US 549998

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

26.09.2017

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES,
INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New York, NY 10019, US**

72 Inventor/es:

**LEE, KAIPING;
POPPLEWELL, LEWIS MICHAEL y
ANASTASIOU, THEODORE JAMES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 634 029 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

Proceso de preparación de un producto de microcápsula de alta estabilidad y método de uso del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un proceso de preparación de fragancias que están encapsuladas con un material polimérico y proporcionan una retención mejorada de dichas fragancias. Las fragancias encapsuladas son muy adecuadas para aplicaciones de enjuague y llevar puesto asociadas con productos de cuidado personal y limpieza.

Antecedentes de la invención

10 Los materiales de fragancia se usan en numerosos productos para mejorar el disfrute por el consumidor de un producto. Los materiales de fragancia se añaden a los productos de consumo tales como detergentes de lavandería, suavizantes de telas, jabones, detergentes, productos de cuidado personal, tales como champús, geles de ducha, desodorantes y similares, así como otros numerosos productos.

15 Con el fin de mejorar la efectividad de los materiales de fragancia para el usuario se han empleado varias tecnologías para mejorar la administración de los materiales de fragancia en el momento deseado. Una tecnología ampliamente usada es el encapsulado del material de fragancia en una cobertura protectora. Frecuentemente, el recubrimiento protector es un material polimérico. El material polimérico se usa para proteger el material de fragancia de la evaporación, reacción, oxidación o de otra manera la disipación antes del uso. Un breve vistazo a los materiales de fragancia encapsulados poliméricos se desvela en las siguientes patentes de EE.UU.: la patente de EE.UU. N.º 4.081.384 desvela un suavizante o un núcleo antiestático recubierto mediante un policondensado adecuado para uso en un acondicionador de telas; la patente de EE.UU. N.º 5.112.688 desvela materiales de fragancia seleccionados que tienen la volatilidad apropiada para ser recubiertos por coacervación con micropartículas en una pared que ha sido activada para uso en el acondicionamiento de telas; la patente de EE.UU. N.º 5.145.842 desvela un núcleo sólido de un alcohol graso, éster, u otro sólido más una fragancia recubierta mediante una cubierta de aminoplasto; y la patente de EE.UU. N.º 6.248.703 desvela varios agentes incluyendo fragancia en una cubierta de aminoplasto que se incluye en una pastilla de jabón extrudida.

25 Obviamente, no se desea que los materiales encapsulados sean liberados de la cubierta prematuramente. Frecuentemente, la cubierta de la cápsula es un tanto permeable a los contenidos del núcleo cuando se almacenan bajo ciertas condiciones. Esto es particularmente el caso cuando muchos tipos de cápsula, tales como aquellos que tienen paredes de aminoplasto o de gelatina reticulada, se almacenan en bases acuosas, particularmente aquellas que contienen recubrimiento de tensioactivos. En estos casos, a pesar de que la cubierta de la cápsula está intacta, el material activo se difunde desde el núcleo a través del tiempo en un proceso de lixiviado. El mecanismo global de lixiviado puede verse como un proceso de difusión, ocurriendo la transferencia desde el núcleo de la cápsula al medio acuoso, seguido por la transferencia a o solubilización en las micelas o vesículas del tensioactivo. Con concentraciones normales de tensioactivo de entre el 1 y el 50 % en los productos de consumo, en comparación con los niveles de material activo del 0,3 al 1 %, está claro que la división favorece la absorción por medio del tensioactivo a través del tiempo.

35 Existe una necesidad en la técnica para proporcionar un producto de microcápsula acuoso con retención mejorada de materiales activos en productos de consumo, que aumente el beneficio de la tecnología de microcápsulas para una longevidad mejorada del material activo. También existe una necesidad en la técnica para proporcionar un producto de microcápsula con rendimiento de coste en el uso mejorado de tal forma que las compañías de productos de consumo puedan usar menos producto de microcápsula para obtener igual o mejor rendimiento/beneficio.

45 El documento US2005/0129946 A1 desvela una microcápsula que se produce dispersando una dispersión orgánica líquida en un medio acuoso para formar una partícula de cápsula en el medio acuoso, conteniendo la dispersión orgánica líquida una resina que contiene grupo ácido, una partícula coloreada y un disolvente orgánico, y comprendiendo la partícula de cápsula un sistema disperso que contiene la dispersión orgánica líquida, y una pared que encapsula el sistema disperso, en el que el grupo ácido de la resina ha sido al menos parcialmente neutralizado con una alcanolamina. La pared comprende la resina, y la resina puede reticularse o curarse con un agente de reticulación.

50 El documento US2004/0195711 A1 desvela una microcápsula que encapsula un sistema disperso que se produce preparando una dispersión orgánica líquida que contiene una resina cuyo grupo ácido ha sido neutralizado, una partícula coloreada y un disolvente orgánico; dispersando la dispersión orgánica líquida en un medio acuoso para producir una partícula de cápsula en el medio acuoso, comprendiendo la partícula de cápsula un sistema disperso en el que la partícula coloreada se dispersa en el disolvente orgánico, y una pared que encapsula el sistema disperso; y separar la partícula de cápsula del medio acuoso para sequedad.

55 El documento WO2004/024313 A1 desvela microcápsulas hechas de un núcleo que contiene al menos un aditivo de goma y de una cubierta hecha de un primer polímero. Al menos un recubrimiento hecho de un segundo polímero, que se diferencia del primer polímero, y/o de un compuesto inorgánico u orgánico de bajo peso molecular, se

deposita sobre la superficie de las microcápsulas como capa de deslizamiento o revestimiento con el fin de reducir la fricción estática.

El documento US5962134 desvela partículas de aminoplasto y fenoplasto que se obtienen proporcionando una disolución acuosa de una resina tal que tiene un nivel de tolerancia al agua, añadiendo un material formador de núcleo en partículas en forma sólida, por ejemplo partículas minerales o partículas de resina curada, además de una mezcla de agua y un agente estabilizante, siendo la cantidad de agua suficiente para superar el nivel de tolerancia al agua del aminoplasto o fenoplasto, y formando así una emulsión o suspensión de las partículas recubiertas de resina en agua, y avanzar el curado de la resina para formar recubrimientos de resina parcialmente o completamente curados que tienen un espesor de preferentemente aproximadamente 5-75 μm que encapsula el material formador de núcleo en partículas.

El documento US5605966 desvela microcápsulas que comprenden un material de pared polimérica y un material de núcleo polimérico que es adecuado como agente nivelante para la formación de película por oligómeros y polímeros formadores de película.

Los documentos US4956129, US5332584 y US5160529 desvelan procesos para la microencapsulación que comprenden (a) proporcionar una disolución orgánica que comprende dicho material y un prepolímero de urea-formaldehído eterificado disuelto en ella; (b) crear una emulsión de dicha disolución orgánica en una disolución acuosa de fase continua que comprende agua y un agente tensioactivo, en los que dicha emulsión comprende gotitas discretas de dicha disolución orgánica dispersada en dicha disolución acuosa de fase continua, formándose así una interfase entre las gotitas discretas de disolución orgánica y la disolución acuosa de fase continua de alrededor; y (c) causar la auto-condensación *in situ* y el curado de dichos prepolímeros de urea-formaldehído en la fase orgánica de dichas gotitas discretas adyacente a dicha interfase calentando simultáneamente dicha emulsión a una temperatura entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 100 °C, y añadiendo a dicha emulsión un agente acidificante y manteniendo dicha emulsión a un pH de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 4 durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la sustancial completitud de la condensación *in situ* de dichos prepolímeros de resina para convertir las gotitas líquidas de dicha disolución orgánica en cápsulas que consisten en cubiertas de polímero permeables sólidas que encierran dicho material líquido.

El documento WO93/14865 desvela un proceso para la reducción del contenido de formaldehído de una formulación de microcápsulas de resina amino que comprende tratar la formulación de microcápsulas con de aproximadamente el 0,03 % en peso a aproximadamente el 0,75 % en peso de amoniaco.

El documento US4694905 desvela materia en partículas recubierta en la que las partículas están individualmente recubiertas con una combinación curada de resina fenólica/de furano o resina de furano para formar un recubrimiento de resina precurado en un apuntalante tal como arena, mejorando así sustancialmente la resistencia a los productos químicos del apuntalante con respecto a uno que tiene un recubrimiento precurado fenólico lineal.

Los documentos US2002/0004059 A1 y US2002/0037306 A1 desvelan microcápsulas formadas a partir de una pared de cubierta de aminoplasto y un componente o componentes encapsulados encerrados dentro de la pared en la que la pared contiene un resto de éster escindible por base.

Sumario de la invención

La invención en sus varias realizaciones permite la preparación de un producto de microcápsula acuoso que es capaz de retener una cantidad mejorada de material activo dentro del núcleo de la microcápsula durante el almacenamiento en una base de producto y proporcionar un nivel más alto del material activo contenido en el mismo en el momento deseado. Los presentes inventores han descubierto procesos para preparar productos de microcápsula que poseen retención mejorada de materiales activos en varias bases de producto bajo variables de temperatura y de tiempo especificadas.

La presente invención reivindicada proporciona un proceso de preparación de un producto de microcápsula de alta estabilidad que comprende curar a una temperatura superior a 90 °C una red reticulada de polímeros que contienen un material activo que es una fragancia para proporcionar un producto de microcápsula capaz de retener la fragancia en productos de consumo, comprendiendo los productos de consumo tensioactivos, alcoholes, siliconas volátiles y mezclas de los mismos, comprendiendo el proceso las etapas de:

- hacer reaccionar polímeros para formar dicha red reticulada de polímeros;
- mezclar dicho material activo y un aditivo funcional opcional con la mezcla de reactantes;
- encapsular el material activo con la red reticulada de polímeros para formar un material encapsulado de polímero;
- curar el material encapsulado de polímero a una temperatura superior a 90 °C para proporcionar un producto de microcápsula de alta estabilidad,

en el que el perfil de calentamiento a la temperatura de curado objetivo de la red reticulada de polímeros que contienen el material activo es lineal con una velocidad de calentamiento de al menos 2,0 °C al minuto, durante un periodo de tiempo inferior a sesenta minutos, y en el que dicha red reticulada de polímeros que contienen dicho material activo se cura durante un periodo de tiempo más largo de 1 hora.

- 5 Los productos de consumo que comprenden el producto de microcápsula pueden obtenerse en algunas realizaciones del proceso.

Descripción detallada de la invención

10 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el mecanismo de lixiviado del material activo, tal como una fragancia, de la microcápsula en la base acuosa que contiene tensioactivo, ocurre en tres etapas. Primero, los componentes de la fragancia se disuelven en el agua que hidrata la pared de la cubierta. Segundo, la fragancia disuelta se difunde a través de la pared de la cubierta hacia la fase de agua volumétrica. Tercero, la fragancia en la fase acuosa es absorbida por las porciones hidrófobas del tensioactivo dispersado en la base, permitiendo así que continúe el lixiviado.

15 Con anterioridad, se conocía en la técnica el curado de cápsulas a temperaturas de hasta 85 °C y más preferentemente hasta 50 °C. Las cápsulas no eran curadas más allá de estas temperaturas porque no se percibía ninguna ventaja. Debido a la naturaleza de los polímeros usados para encapsular los materiales activos y a la naturaleza volátil de los componentes de fragancia que se comprometería bajo temperaturas de curado elevadas, no se esperaba que el aumento en la temperatura de curado proporcionase cápsulas con capacidades de retención mejoradas. En la presente invención reivindicada el curado del material encapsulado de polímero es a una temperatura mayor de 90 °C, para proporcionar un producto de microcápsula de alta estabilidad. En el proceso de ingeniería de curado de las cápsulas a temperaturas superiores a 90 °C se usan recipientes a presión durante el procesamiento. Según la presente invención la temperatura de curado objetivo se alcanza con un perfil térmico lineal. La alta estabilidad de las microcápsulas de la presente invención es inesperada dado que se creía que las microcápsulas acuosas no serían estables con mayor calor.

25 Sorprendentemente, la red reticulada de polímeros que contienen materiales activos curados a temperaturas elevadas y durante periodos de tiempo mayores a una hora proporcionan un producto de microcápsula capaz de retener un intervalo mucho más amplio de materiales activos durante el almacenamiento en bases de productos de consumo que contienen tensioactivos, alcoholes, siliconas volátiles y mezclas de los mismos, de lo que antes era posible. Por ejemplo, la retención mejorada se puede lograr con materiales con menores valores de clogP.

30 En la presente invención reivindicada el curado del material encapsulado de polímero es a una temperatura superior a 90 °C, para proporcionar un producto de microcápsula de alta estabilidad. Las capacidades de retención del producto de microcápsula se mejoran cuando la red reticulada de polímeros que contienen los materiales activos se cura a temperaturas superiores a 90 °C. En una realización más preferida, las capacidades de retención del producto de microcápsula se mejoran cuando la temperatura de curado es superior a 110 °C. En una realización más preferida, las capacidades de retención del producto de microcápsula se mejoran cuando la temperatura de curado es superior a 120 °C.

En la presente invención reivindicada la red reticulada de polímeros que contienen dicho material activo se cura durante un periodo de tiempo más largo de 1 hora. En una realización adicional, la red reticulada de polímeros que contienen materiales activos puede curarse durante periodos de tiempo más largos de dos horas.

40 Según una realización adicional de la invención existe una relación directa entre mayor temperatura de curado y menor lixiviado de material activo de la microcápsula.

Además, puede lograrse un mayor rendimiento de las microcápsulas curando a una temperatura mayor durante más tiempo.

45 En la presente invención reivindicada el perfil de calentamiento para la temperatura de curado objetivo de la red reticulada de polímeros que contienen el material activo es lineal con una velocidad de calentamiento de al menos 2,0 °C en un minuto, durante un periodo de tiempo menor que sesenta minutos, más preferentemente menor que treinta minutos. En una realización más preferida, puede lograrse mayor rendimiento de las microcápsulas cuando el perfil de calentamiento para la temperatura de curado objetivo de la red reticulada de polímeros que contienen el material activo es lineal con una velocidad de calentamiento de al menos 5,0 °C en un minuto durante un periodo de tiempo inferior a sesenta minutos, y más preferentemente inferior a treinta minutos.

50 En la presente invención reivindicada la red reticulada de polímeros que contienen dicho material activo se cura durante un periodo de tiempo más largo de 1 hora. Según la presente invención, la temperatura de curado objetivo es la temperatura mínima en grados Celsius a la cual se puede curar la cápsula que comprende la red reticulada de polímeros que contienen materiales activos durante un periodo de tiempo mínimo para retardar el lixiviado. El periodo de tiempo a la temperatura de curado objetivo necesaria para retardar el lixiviado puede ser desde al menos hasta dos minutos hasta al menos hasta aproximadamente 1 hora antes de que se enfríen las cápsulas. Más

preferentemente, el periodo de curado de la cápsula es al menos hasta aproximadamente 2 horas y con mayor preferencia hasta al menos 3 horas.

5 En una realización preferida el producto de microcápsula retiene más del 40 % del material activo encapsulado después de un periodo de cuatro semanas en productos de consumo con una tendencia a promover el lixiviado del material activo fuera del producto de microcápsula hacia la base. Tales como aquellos que se basan en tensioactivos, alcoholes o siliconas volátiles también pueden lixiviar materiales activos de las cápsulas a través del tiempo. En una realización más preferida el producto de microcápsula retiene más del 50 % del material activo encapsulado después de un periodo de cuatro semanas. En una realización mayormente preferida el producto de microcápsula retiene más del 60 % del material activo encapsulado. Las capacidades de retención pueden variar dependiendo de la formulación de la base de producto, tal como el nivel de tensioactivo que puede variar del 1 % al 10 50 %, así como la naturaleza del material activo encapsulado y la temperatura de almacenamiento.

15 El lixiviado del material activo, tal como la fragancia, ocurre no solo cuando se almacena en productos de consumo, sino también cuando se usan detergentes, suavizante de telas y otros productos para el cuidado de telas durante el ciclo de lavado y aclarado durante el lavado. Las microcápsulas de la presente invención también presentan estabilidad mejorada durante el ciclo de lavado y aclarado.

El término alta estabilidad se refiere a la capacidad de un producto de microcápsula para retener materiales activos en bases que tienen una tendencia a promover el lixiviado del material activo fuera del producto de microcápsula hacia la base.

20 Tal como se usa en la presente, la estabilidad de los productos se mide a temperatura ambiente o mayor durante un periodo de al menos una semana. Más preferentemente se permite que las cápsulas de la presente invención se almacenen a 37 °C durante más de dos semanas y preferentemente más de aproximadamente cuatro semanas.

25 Según la invención, los presentes inventores han encontrado sorprendentemente un proceso de preparación de un producto de microcápsula acuoso de alta estabilidad que contiene una red reticulada de polímeros capaces de retener el material activo en productos de consumo que contienen tensioactivo. Existen enormes beneficios para la producción de microcápsulas de alta estabilidad, tales como mayor vida de anaquel, más estabilidad durante el transporte y de manera importante un rendimiento sensorial superior.

30 Se cree que existe una relación entre mayor concentración de tensioactivos en la base de los productos de consumo y un mayor efecto de lixiviado de los materiales activos encapsulados fuera de las microcápsulas y hacia la base. Bases que son principalmente no acuosas en naturaleza, por ejemplo, aquellas que se basan en alcoholes, o siliconas volátiles, también pueden lixiviar materiales activos de cápsulas a través del tiempo. Siliconas volátiles tales como, pero sin limitarse a, ciclometicona y ejemplificadas por SF1256 ciclopentasiloxano, SF1257 ciclopentasiloxano son marcas registradas de General Electric Company. Las siliconas volátiles están en varios productos de cuidado personal, tales como antitranspirantes, desodorantes, esprays para el cabello, cremas limpiadoras, cremas para la piel, lociones y productos en barra, aceites para baño, productos bronceadores y para 35 afeitarse, maquillaje y pintauñas. En este tipo de productos, el mismo disolvente base solubiliza al material activo.

El producto de microcápsula final de la presente invención generalmente contiene más de 10 % en peso de agua, más preferentemente más de 30 % en peso de agua y con mayor preferencia de más de 50 % en peso de agua. En una realización adicional el producto de microcápsula final puede secarse por pulverización según el proceso descrito en la solicitud de patente de EE.UU. de cesión común N.º 11/240.071.

40 Además, se sabe en la técnica que los materiales de fragancia con menor logP o ClogP (estos términos se usarán de manera intercambiable de ahora en adelante) presentan mayor solubilidad acuosa. Por lo tanto, cuando estos materiales están en el núcleo de una microcápsula con una pared hidratada la cual se coloca en un producto de consumo acuoso, tendrán mayor tendencia a difundirse en la base que contiene tensioactivo si la pared de la cubierta es permeable a los materiales de fragancia.

45 El material activo adecuado para uso en la presente divulgación puede ser una amplia variedad de materiales los cuales se desearía proporcionar en una forma de liberación controlada sobre las superficies que están siendo tratadas con las presentes composiciones o hacia el ambiente que rodea a las superficies. Ejemplos no limitantes de materiales activos incluyen perfumes, agentes saborizantes, fungicidas, abrillantadores, agentes antiestáticos, agentes de control de arrugas, activos de suavizantes de telas, activos de limpiadores para superficies duras, 50 agentes acondicionadores de la piel y/o del cabello, neutralizantes de los malos olores, activos antimicrobianos, agentes de protección UV, repelentes de insectos, repelentes de animales/plagas, retardadores de flama, y similares.

55 En la invención, el material activo es una fragancia, en cuyo caso las microcápsulas que contienen fragancia proporcionan un perfume de liberación controlada sobre la superficie que está siendo tratada o al ambiente que rodea a la superficie. En este caso, la fragancia puede comprender varias materias primas de fragancias conocidas en la técnica, tales como aceites esenciales, extractos botánicos, materiales de fragancia sintéticos, y similares.

En general, el material activo está contenido en la microcápsula a un nivel de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 99 %, preferentemente de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 95 %, y más preferentemente de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 90 %, en peso de la microcápsula total. El peso de las partículas de microcápsula totales incluye el peso de la cubierta de la microcápsula más el peso del material dentro de la microcápsula.

Las microcápsulas que contienen un material activo, preferentemente perfume, adecuadas para uso en las presentes composiciones se describen en detalle en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N.º 3.888.689; 4.520.142; 5.126.061 y 5.591.146.

Las fragancias adecuadas para uso en la presente invención incluyen sin limitación, cualquier combinación de fragancia, aceite esencial, extracto de plantas o una mezcla de los mismos que sea compatible con, y capaz de ser encapsulada por, un polímero.

Pueden emplearse muchos tipos de fragancias en la presente invención, siendo la única limitación la compatibilidad y capacidad para ser encapsuladas por el polímero que se emplea, y la compatibilidad con el proceso de encapsulado usado. Fragancias adecuadas incluyen, pero no se limitan a, frutas tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa; almizcle, aromas florales tales como tipo lavanda, tipo rosa, tipo iris y tipo clavel. Otros aromas agradables incluyen aromas herbales tales como romero, tomillo y salvia; y aromas de bosque derivados de pino, picea y otros olores de bosque. Las fragancias también se pueden derivar de varios aceites tales como aceites esenciales, o de materiales de planta tales como menta, menta verde, y similares. También pueden emplearse otros olores familiares y populares tales como talco para bebé, palomitas, pizza, dulce de algodón y similares en la presente invención.

Una lista de fragancias adecuadas se proporciona en las patentes de EE.UU. 4.534.891, 5.112.688 y 5.145.842. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en Perfumes Cosmetics and Soaps, segunda edición, editado por W. A. Poucher, 1959. De entre las fragancias proporcionadas en este tratado están acacia, casia, chipre, ciclamen, helecho, gardenia, espino, heliotropo, madreselva, jacinto, jazmín, lila, azucena, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, azahar, orquídeas, reseda, guisante de olor, trébol, nardo, vainilla, violeta, alhelí, y similares.

Como se desvela en la solicitud de patente de EE.UU. de cesión común N.º 10/983.142, el logP de muchos ingredientes de perfumes se ha informado, por ejemplo, por la base de datos Ponoma92, disponible de Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS) Irvine, California. Los valores se calculan más convenientemente usando el programa ClogP también disponible de Daylight CIS. El programa también enumera valores de logP determinados experimentalmente cuando están disponibles de la base de datos Pomona. El logP calculado (ClogP) se determina normalmente por el enfoque de fragmentos de Hansch y Leo (A. Leo, en *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J.B. Taylor and C.A. Ransden, Editors, p. 295 Pergamon Press, 1990). Este enfoque se basa en la estructura química del ingrediente de la fragancia y tiene en cuenta los números y tipos de átomos, la conectividad atómica y el enlace químico. Los valores de ClogP que son las estimaciones más fiables y ampliamente usadas para esta propiedad fisicoquímica se pueden usar en lugar de los valores de logP experimentales útiles en la presente invención. Información adicional con respecto a los valores de ClogP y logP se pueden encontrar en la patente de EE.UU. 5.500.138.

Los siguientes ingredientes de fragancias proporcionados en la Tabla I se encuentran entre aquellos adecuados para incluir en la microcápsula de la presente invención.

TABLA 1

INGREDIENTES DE PERFUME	CLOGP
Glicolato de alilamilo	2,72
Propionato de alilciclohexano	3,94
Ambrettolide	6,26
Acetato de isoamilo	2,20
Benzoato de amilo	3,42
Cinamato de amilo	3,77
Aldehído amilcinámico	4,32
Dimetilacetato de aldehído amilcinámico	4,03
Salicilato de isoamilo	4,60
Aurantiol (nombre comercial de hidroxicitronelalmetilantranilato)	4,22
Salicilato de bencilo	4,38
Butilciclohexanona	2,84
Acetato de para-terc-butilciclohexilo	4,02

ES 2 634 029 T3

INGREDIENTES DE PERFUME	CLOGP
Iso-butilquinolina	4,19
Iso-butiltiazol	2,94
Beta-cariofileno	6,33
Cadineno	7,35
Carvona	2,27
Cedrol	4,53
Acetato de cedrilo	5,44
Formiato de cedrilo	5,07
Acetato de cinamilo	2,39
Cinamato de cinamilo	5,48
Salicilato de ciclohexilo	5,27
Aldehído ciclamen	3,68
Ciclacet	2,97
Dihidrocarvona	2,41
Dimetil anth (USDEA)	2,29
Difenilmetano	4,06
Óxido de difenilo	4,24
Dodecalactona	4,36
Iso E Super (Nombre comercial para 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etanona)	3,46
Brasilato de etileno	4,55
Butirato de etil-2-metilo	2,11
Etilamilcetona	2,46
Cinamato de etilo	2,85
Undecilenato de etilo	4,89
Exaltolide (Nombre comercial para ácido 15-hidroxiendecanoico, lactona)	5,35
Galaxolide (Nombre comercial para 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano)	5,48
Antranilato de geranilo	4,22
Acetato de geranilfenilo	5,23
Hedione	2,53
Hexadecanolida	6,81
Salicilato de hexenilo	4,72
Aldehído hexilcinámico	4,90
Salicilato de hexilo	4,91
Alfa-Irona	3,82
Liffarome	2,23
Lilial (Nombre comercial para aldehído para-terc-butil-alfa-metilhidrocínámico)	3,86
Benzoato de linalilo	5,23
Lylal	2,08
Manzanato	2,65
Caproato de metilo	2,33
Metildihidrojasmona	4,84
Gamma-n-metil-ionona	4,31
Indanona almizcle	5,46
Tibetina almizcle	3,83
Oxahexadecanolida-10	4,34

INGREDIENTES DE PERFUME	CLOGP
Oxahexadecanolida-11	4,34
Alcohol de pachuli	4,53
Phantolide (Nombre comercial para 5-acetil-1,1,2,3,3,6-hexametil-indano)	5,98
Benzoato de feniletilo	4,21
Fenilacetato de feniletilo	3,77
Fenilheptanol	3,48
Resetona	2,59
Alfa-santalol	3,80
Acetato de estiralilo	2,05
Thibetolide (Nombre comercial para ácido 15-hidroxipentadecanoico, lactona)	6,25
Triplal	2,34
Delta-undecalactona	3,83
Gamma-undecalactona	4,14
Acetato de vetiverilo	4,88
Ylangeno	6,27

Según una realización de la invención, debido a la estabilidad mejorada de las microcápsulas curadas a temperatura elevada se puede emplear un amplio intervalo de materiales de ClogP.

5 En una realización, la formulación de la fragancia de la presente invención puede tener al menos aproximadamente el 60 % en peso de materiales con ClogP mayor que 2,0, preferentemente mayor que aproximadamente el 80 % en peso con un ClogP mayor que 2,5 y más preferentemente mayor que aproximadamente el 80 % en peso de materiales con ClogP mayor que 3,0. En otra realización, el producto de microcápsula de alta estabilidad puede permitir también hasta el 100 % de retención de material activo con logP igual a y menos de 2 para que sea encapsulado con efectividad.

10 Aquellos expertos en la técnica apreciarán que las formulaciones de fragancia son con frecuencia mezclas complejas de muchos ingredientes de fragancias. Un perfumista comúnmente tiene miles de sustancias químicas de fragancia con las que trabajar. Aquellos expertos en la técnica apreciarán que la presente invención puede contener un solo ingrediente, pero es mucho más probable que la presente invención comprenda al menos ocho o más sustancias químicas de fragancia, más probablemente que contenga doce o más y con frecuencia veinte o más sustancias químicas de fragancia. La presente invención también contempla el uso de formulaciones complejas de fragancias que contienen cincuenta o más sustancias químicas de fragancia, setenta y cinco o más o incluso cien o más sustancias químicas de fragancia en una formulación de fragancia.

15 El nivel de fragancia en el producto de microcápsula varía de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 95 % en peso y con mayor preferencia de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 90 % en peso. Además de la fragancia pueden usarse otros materiales junto con la fragancia y se entiende que serán incluidos.

20 Las presentes composiciones de material activo pueden comprender además uno o más neutralizantes de los malos olores a un nivel preferentemente menor que aproximadamente el 70 % en peso, más preferentemente menor que aproximadamente el 50 % en peso de la composición. La composición neutralizante de los malos olores sirve para reducir o eliminar el mal olor de las superficies u objetos que son tratados con las presentes composiciones. La composición neutralizante de los malos olores se selecciona preferentemente de ciclodextrina no complejada, bloqueadores del olor, aldehídos reactivos, flavonoides, zeolitas, carbono activo, y mezclas de los mismos. Las presentes composiciones que comprenden agentes de control de los olores se pueden usar en métodos para reducir o eliminar el mal olor de las superficies tratadas con las composiciones.

30 Ejemplos específicos de componentes de composiciones neutralizantes de los malos olores útiles en los microencapsulados de aminoplasto usados en la composición y el proceso de la invención de los presentes inventores son los siguientes: Componentes neutralizantes de los malos olores Grupo I:

butirato de 1-ciclohexiletan-1-ilo;

acetato de 1-ciclohexiletan-1-ilo;

35 1-ciclohexiletan-1-ol;

propionato de 1-(4'-metiletil)ciclohexiletan-1-ilo; y
2'-hidroxi-1'-etil(2-fenoxi)acetato

5 cada uno de los cuales compuestos se comercializa con el nombre comercial VEILEX por International Flavors & Fragrances Inc. Nueva York, N.Y., EE.UU. Componentes neutralizantes de los malos olores Grupo II, como se desvelan en la patente de EE.UU. 6.379.658:

β -naftil metil éter;

β -naftilcetona;

bencilacetona;

mezcla de propionato de hexahidro-4,7-metanoinden-5-ilo y propionato de hexahidro-4,7-metanoinden-6-ilo;

10 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-metil-3-buten-2-ona;

3,7-dimetil-2,6-nonadien-1-nitrilo;

dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto(2,1-b)furano;

éster cíclico de etilenglicol de ácido n-dodecanodioico;

1-ciclohexadecen-6-ona;

15 1-cicloheptadecen-10-ona; y

aceite de menta japonesa.

Además de los materiales de fragancia, en la presente invención se contempla la incorporación de materiales de disolvente en el producto de microcápsula. Los materiales de disolvente son materiales hidrófobos que son miscibles en los materiales de fragancia usados en la presente invención. Los materiales de disolvente sirven para aumentar la compatibilidad de varios materiales activos, aumentar la hidrofobia global de la mezcla, influir en la presión de vapor de los materiales activos, o servir para estructurar la mezcla. Disolventes adecuados son aquellos que tienen afinidad razonable por las sustancias químicas de fragancia y un ClogP mayor que 2,5, preferentemente mayor que 3,5 y más preferentemente mayor que 5,5. Materiales de disolvente adecuados incluyen, pero no se limitan a, aceite de triglicéridos, mono y diglicéridos, aceite mineral, aceite de silicona, ftalato de dietilo, polialfa-olefinas, aceite de ricino y miristato de isopropilo. En una realización preferida, los materiales de disolvente se combinan con materiales de fragancia que tienen valores de ClogP como se mencionaron anteriormente. Deberá indicarse que la selección de un disolvente y fragancia con alta afinidad entre sí resultará en la mejora más pronunciada en la estabilidad. Los disolventes apropiados pueden seleccionarse de la siguiente lista no limitante:

30 • Mono-, di- y triésteres, y mezclas de los mismos, de ácidos grasos y glicerina. La cadena de ácido graso puede variar de C4-C26. También, la cadena de ácido graso puede tener cualquier nivel de insaturación. Por ejemplo, triglicérido cáprico/caprílico conocido como Neobee M5 (Stepan Corporation). Otros ejemplos adecuados son la serie Capmul de Abitec Corporation. Por ejemplo, Capmul MCM.

• Miristato de isopropilo

• Ésteres de ácidos grasos de oligómeros de poliglicerol:

35 $R_2CO-[OCH_2-CH(OCOR_1)-CH_2O-]_n$, en donde R1 y R2 pueden ser H o cadenas alifáticas C4-26, o mezclas de los mismos, y n varía entre 2 - 50, preferentemente 2 - 30.

40 • Alcoxilatos de alcoholes grasos no iónicos como los tensioactivos Neodol de BASF, los tensioactivos Dobanol de Shell Corporation o los tensioactivos BioSoft de Stepan. Siendo el grupo alcoxi etoxi, propoxi, butoxi, o mezclas de los mismos. Además, estos tensioactivos pueden estar coronados en un extremo con grupos metilo con el fin de aumentar su hidrofobia.

• Tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos de cadena de ácido di- y tri-graso, y mezclas de los mismos.

• Ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol, o mezclas de los mismos.

• Polialfaolefinas tales como la línea PureSym™ PAO de ExxonMobil.

• Ésteres tales como los ésteres PureSyn™ de ExxonMobil.

45 • Aceite mineral

- Aceites de silicona tales como polidimetilsiloxano y polidimetilciclosiloxano.
- Ftalato de dietilo.
- Adipato de di-isodecilo.

5 Aunque no se necesita ningún disolvente en el núcleo, es preferible que el nivel de disolvente en el núcleo del producto de la microcápsula deba ser mayor que aproximadamente el 20 % en peso, preferentemente mayor que aproximadamente el 50 % en peso y más preferentemente mayor que aproximadamente el 75 % en peso. Además del disolvente se prefiere emplear materiales de fragancia con mayor ClogP. Se prefiere que más de aproximadamente el 25 % en peso, preferentemente más del 50 % en peso y más preferentemente más de 10 aproximadamente el 80 % en peso de las sustancias químicas de fragancia tengan valores de ClogP mayores que aproximadamente 2,0, preferentemente mayores que aproximadamente 3,0 y más preferentemente mayores que 3,5. Aquellos expertos en la técnica apreciarán que pueden crearse muchas formulaciones empleando varios disolventes y sustancias químicas de fragancia. El uso de sustancias químicas de fragancia de alto ClogP requerirá un nivel menor de disolvente hidrófobo que sustancias químicas de fragancia con ClogP menores para alcanzar una 15 estabilidad similar. Como apreciarán aquellos expertos en la técnica, en una realización altamente preferida las sustancias químicas de fragancia de alto ClogP y disolventes hidrófobos comprenden más de aproximadamente el 80 % en peso, preferentemente más de aproximadamente el 90 % en peso y con mayor preferencia más del 99 % en peso de la composición de fragancia.

20 Una característica común de muchos procesos de encapsulación es que requieren que el material de fragancia que va a encapsularse se disperse en disoluciones acuosas de polímeros, precondensados, agentes tensioactivos, y similares, antes de la formación de las paredes de la microcápsula.

25 Con el fin de proporcionar el mayor impacto de la fragancia de las microcápsulas encapsuladas de fragancia depositadas sobre los varios sustratos mencionados anteriormente, se prefiere usar materiales con una alta actividad de olor. Materiales con alta actividad de olor pueden ser detectados por receptores sensoriales a bajas concentraciones en el aire, proporcionando así una alta percepción de la fragancia a partir de niveles bajos de microcápsulas depositadas. Esta propiedad debe equilibrarse con la volatilidad como se describió anteriormente. Algunos de los principios mencionados anteriormente se desvelan en la patente de EE.UU. N.º 5.112.688.

30 La encapsulación de materiales activos tales como fragancias es conocido en la técnica, véanse, por ejemplo las patentes de EE.UU. N.º 2.800.457, 3.870.542, 3.516.941, 3.415.758, 3.041.288, 5.112.688, 6.329.057 y 6.261.483. Otra discusión de la encapsulación de fragancias se encuentra en la enciclopedia de Kirk-Othmer.

35 Polímeros de encapsulación preferidos incluyen aquellos formados a partir de condensados de melamina-formaldehído o urea-formaldehído, así como tipos similares de aminoplastos. Adicionalmente, también se prefieren las microcápsulas preparadas por medio de la coacervación simple o compleja de gelatina para uso con el recubrimiento. También son funcionales las microcápsulas que tienen paredes de cubierta que comprenden poliuretano, poliamida, poliolefina, polisacárido, proteína, silicona, lípido, celulosa modificada, gomas, poliacrilato, poliestireno y poliésteres, o combinaciones de estos materiales.

40 Un proceso representativo usado para la encapsulación de aminoplasto se desvela en la patente de EE.UU. N.º 3.516.941 en la cual se reconoce que son posibles muchas variaciones con respecto a los materiales y etapas de proceso. Un proceso representativo usado para la encapsulación de gelatina se desvela en la patente de EE.UU. N.º 2.800.457 en la cual se reconoce que son posibles muchas variaciones con respecto a los materiales y etapas de proceso. Estos dos procesos se tratan en el contexto de la encapsulación de fragancias para uso en productos de consumo en las patentes de EE.UU. N.º 4.145.184 y 5.112.688, respectivamente.

Según una realización de la invención existe una relación directa entre mayor temperatura de curado y menor lixiviado de material activo de la microcápsula.

45 Además, se puede lograr un mayor rendimiento de las microcápsulas curando a una mayor temperatura durante mayor tiempo.

50 En una realización más preferida, puede lograrse un mayor rendimiento de las microcápsulas cuando la red reticulada de polímeros que contienen el material activo se cura a una velocidad de calentamiento de al menos 2,0 °C por minuto, más preferentemente mayor que 5,0 °C por minuto, aún con más preferencia al menos 8,0 °C por minuto y con mayor preferencia al menos 10 °C por minuto durante un periodo de tiempo menor que aproximadamente sesenta minutos y más preferentemente durante un periodo de tiempo menor que aproximadamente treinta minutos.

Los siguientes métodos de calentamiento se pueden usar en la práctica de la presente invención, conducción por ejemplo mediante aceite, radiación de vapor mediante infrarrojos, y microondas, convección mediante aire caliente, inyección de vapor y otros métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica.

5 Pueden usarse materiales bien conocidos tales como disolventes, tensioactivos, emulsionantes, y similares, además de los polímeros descritos a lo largo de la invención para encapsular la fragancia sin apartarse del alcance de la presente invención. Se entiende que el término encapsulado pretende hacer entender que la fragancia está sustancialmente recubierta en su totalidad. La encapsulación puede proporcionar poros huecos o aberturas intersticiales dependiendo de las técnicas de encapsulación empleadas. Más preferentemente, toda la porción del material activo de la presente invención está encapsulada.

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

15 La formación de microcápsulas usando mecanismos similares al mecanismo anterior, usando (i) precondensados de melamina-formaldehído o urea-formaldehído y (ii) polímeros que contienen unidades monoméricas de vinilo sustituido que tienen restos de grupos funcionales donantes de protones (por ejemplo, grupos de ácido sulfónico o grupos de anhídrido de ácido carboxílico) unidos a los mismos se desvela en la patente de EE.UU. 4.406.816 (grupos de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico), solicitud de patente publicada de RU GB 2.062.570 A (grupos ácido estirenosulfónico) y la solicitud de patente publicada de RU GB 2.006.709 A (grupos anhídrido de ácido carboxílico).

El precursor de la pared de la cubierta de la microcápsula de polímero o copolímero de ácido acrílico reticulable tiene una pluralidad de restos de ácido carboxílico, es decir:



y es preferentemente uno o una mezcla de los siguientes:

- (i) un polímero de ácido acrílico;
- (ii) un polímero de ácido metacrílico;
- (iii) un copolímero de ácido acrílico-ácido metacrílico;
- 25 (iv) un copolímero de acrilamida-ácido acrílico;
- (v) un copolímero de metacrilamida- ácido acrílico;
- (vi) un copolímero de acrilamida-ácido metacrílico;
- (vii) un copolímero de metacrilamida-ácido metacrílico;
- (viii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico;
- 30 (ix) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico;
- (x) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico;
- (xi) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico;
- (xii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-acrilamida;
- (xiii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-acrilamida;
- 35 (xiv) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-acrilamida;
- (xv) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-acrilamida;
- (xvi) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-metacrilamida;
- (xvii) un copolímero de acrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-metacrilamida;
- (xviii) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido acrílico-metacrilamida; y
- 40 (xix) un copolímero de metacrilato de alquilo C₁-C₄-ácido metacrílico-metacrilamida;

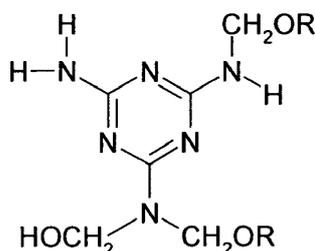
y más preferentemente un copolímero de ácido acrílico-acrilamida.

Cuando se emplean copolímeros de ácido acrílico sustituido o no sustituido en la práctica de la invención de los presentes inventores, en caso de usar un copolímero que tiene dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo unidades monoméricas de acrilamida y unidades monoméricas de ácido acrílico, la relación molar de la primera unidad monomérica a la segunda unidad monomérica está en el intervalo de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1, preferentemente de aproximadamente 3:7 a aproximadamente 7:3. En el caso de usar un copolímero que tiene tres unidades monoméricas diferentes, por ejemplo metacrilato de etilo, ácido acrílico y acrilamida, la relación molar de la primera unidad monomérica a la segunda unidad monomérica a la tercera unidad monomérica está en el intervalo de 1:1:8 a aproximadamente 8:8:1, preferentemente de aproximadamente 3:3:7 a aproximadamente 7:7:3.

El intervalo de pesos moleculares de los polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituido o no sustituido útiles en la práctica de la invención de los presentes inventores es de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 1.000.000, preferentemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000. Los polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituido o no sustituido útiles en la práctica de la invención de los presentes inventores pueden ser ramificados, lineales, en forma de estrella, en forma dendrítica o pueden ser un polímero o copolímero de bloque, o mezclas de cualquiera de los polímeros o copolímeros antes mencionados.

Tales polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituido o no sustituido pueden prepararse según cualquier proceso conocido por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.545.084.

Los precursores de la pared de la cubierta de la microcápsula de precondensado de urea-formaldehído y melamina-formaldehído se preparan mediante la reacción de urea o melamina con formaldehído en donde la relación molar de melamina o urea a formaldehído está en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:6, preferentemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:5. Para propósitos de práctica de la invención de los presentes inventores, el material resultante tiene un peso molecular en el intervalo de 156 a 3000. El material resultante puede usarse "como tal" como un agente de reticulación para el polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido antes mencionado o puede hacerse reaccionar además con un alcohol de C₁-C₆, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol, 3-propanol, 1-butanol, 1-pentanol o 1-hexanol, formando así un éter parcial en donde la relación molar de melamina o urea:formaldehído:alcohol está en el intervalo de 1:(0,1 - 6):(0,1 - 6). El producto que contiene el resto de éter resultante puede usarse "como tal" como un agente de reticulación para el polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido antes mencionado, o puede auto-condensarse para formar dímeros, trímeros y/o tetrameros que también pueden usarse como agentes de reticulación para los polímeros o copolímeros de ácido acrílico sustituido o no sustituido antes mencionados. Los métodos para la formación de tales precondensados de melamina-formaldehído y urea-formaldehído se presentan en la patente de EE.UU. N.º 3.516.846, la patente de EE.UU. 6.261.483, y Lee et al. J. Microencapsulation, 2002, Vol. 19, N.º 5, pp 559-569, "Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio". Ejemplos de precondensados de urea-formaldehído útiles en la práctica de la invención de los presentes inventores son URAC 180 y URAC 186, marcas registradas de Cytec Technology Corp. de Wilmington, Delaware 19801, EE.UU. Ejemplos de precondensados de melamina-formaldehído útiles en la práctica de la invención de los presentes inventores son CYMEL U-60, CYMEL U-64 y CYMEL U-65, marcas comerciales de Cytec Technology Corp. de Wilmington, Delaware 19801, EE.UU. En la práctica de la invención de los presentes inventores es preferible usar como precondensado para reticular el polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido. Teniendo el precondensado de melamina-formaldehído la estructura:



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

En la práctica de la invención de los presentes inventores, el intervalo de relaciones molares de precondensado de urea-formaldehído o precondensado de melamina-formaldehído:polímero o copolímero de ácido acrílico sustituido o no sustituido está en el intervalo de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:9, preferentemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5 y con mayor preferencia de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2.

En otra realización de la invención, las microcápsulas con polímero(s) que comprende(n) grupos reactivos de amina primaria y/o secundaria o mezclas de los mismos y reticulantes se desvelan en la solicitud de patente de EE.UU. de cesión común N.º 11/123.898.

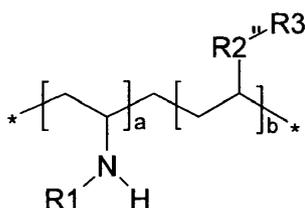
Los polímeros de amina pueden poseer funcionalidades de amina primaria y/o secundaria y pueden ser ya sea de origen natural o sintético. Los polímeros que contienen amina de origen natural son normalmente proteínas tales como gelatina y albúmina, así como algunos polisacáridos. Los polímeros de amina sintética incluyen varios grados de polivinilformamidas hidrolizadas, polivinilaminas, polialilaminas y otros polímeros sintéticos con colgantes de amina primaria y secundaria. Ejemplos de polímeros de amina adecuados son la serie Lupamin de polivinilformamidas (disponibles de BASF). Los pesos moleculares de estos materiales pueden variar de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1.000.000.

Los polímeros que contienen aminas primarias y/o secundarias pueden usarse con cualquiera de los siguientes comonómeros en cualquier combinación:

- 10 1. Monómeros de vinilo y acrílicos con:
 - a. Sustituyentes de alquilo, arilo y sililo;
 - b. Sustituyentes de OH, COOH, SH, aldehído, triamonio, sulfonato, NH₂, NHR;
 - c. Vinilpiridina, N-óxido de vinilpiridina, vinilpirrolidona
- 15 2. Monómeros catiónicos tales como cloruro de dialquildimetilamonio, haluros de vinilimidazolinio, vinilpiridina metilada, acrilamidas catiónicas y monómeros basados en guanidina
3. N-vinilformamida

y cualquier mezcla de los mismos. La relación monómero de amina/monómeros totales varía de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,99, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9.

La siguiente representa una fórmula general para el material polimérico que contiene amina:

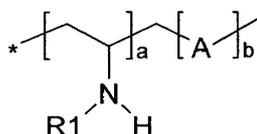


en la que R es un alcano saturado o insaturado, dialquilsiloxi, dialquiloxi, arilo, arilo alquilado, y que además puede contener un ciano, OH, COOH, NH₂, NHR, sulfonato, sulfato, -NH₂, aminas cuaternizadas, tioles, aldehído, alcoxi, pirrolidona, piridina, imidazol, haluro de imidazolinio, guanidina, fosfato, monosacárido, oligo o polisacárido.

R1 es H, CH₃, (C=O)H, alquileo, alquileo con enlaces C-C insaturados, CH₂-CROH, (C=O)-NH-R, (C=O)-(CH₂)_n-OH, (C=O)-R, (CH₂)_n-E, -(CH₂-CH(C=O))_n-XR, -(CH₂)_n-COOH, -(CH₂)_n-NH₂, -(CH₂)_n-(C=O)NH₂, E es un grupo electrófilo; en la que a y b son números enteros o números promedio (números reales) de aproximadamente 100-25.000.

R2 puede no existir o puede ser el grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en -COO-, -(C=O)-, -O-, -S-, -NH-(C=O)-, -NR1-, dialquilsiloxi, dialquiloxi, fenileno, naftaleno, alquilenoxi. R3 puede ser el mismo o seleccionarse del mismo grupo que R1.

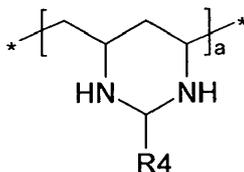
Se proporcionan copolímeros adicionales con monómeros de amina que tienen la estructura:



R1 es H, CH₃, (C=O)H, alquileo, alquileo con enlaces C-C insaturados, CH₂-CROH, (C=O)-NH-R, (C=O)-(CH₂)_n-OH, (C=O)-R, (CH₂)_n-E, -(CH₂-CH(C=O))_n-XR, -(CH₂)_n-COOH, -(CH₂)_n-NH₂, -(CH₂)_n-(C=O)NH₂, E es un grupo electrófilo; en la que a y b son números enteros o números promedio (números reales) de aproximadamente 100-25.000; en la que R es un alcano saturado o insaturado, dialquilsiloxi, dialquiloxi, arilo, arilo alquilado, y que además puede contener un ciano, OH, COOH, NH₂, NHR, sulfonato, sulfato, -NH₂, aminas cuaternizadas, tioles, aldehído, alcoxi, pirrolidona, piridina, imidazol, haluro de imidazolinio, guanidina, fosfato, monosacárido, oligo o polisacárido.

El comonómero, representado por A, puede contener un monómero de amina y un monómero cíclico en el que A puede seleccionarse del grupo que consiste en amina, anhídrido maleico hidrolizado o no hidrolizado, vinilpirrolidona, vinilpiridina, N-óxido de vinilpiridina, vinilpiridina metilada, vinilnaftaleno, sulfonato de vinilnaftaleno y mezclas de los mismos.

Cuando A es un amina, la siguiente estructura general puede representar el amina:



en la que R4 se selecciona del grupo que consiste en H, CH₃, (C=O)H, alquileo, alquileo con enlaces C-C insaturados, CH₂-CROH, (C=O)-NH-R, (C=O)-(CH₂)_n-OH, (C=O)-R, (CH₂)_n-E, -(CH₂-CH(C=O))_n-XR, -(CH₂)_n-COOH, -(CH₂)_n-NH₂, -(CH₂)_n-(C=O)NH₂, E es un grupo electrófilo; en la que R es un alcano saturado o insaturado, dialquilsiloxi, dialquiloxi, arilo, arilo alquilado, y que además puede contener un ciano, OH, COOH, NH₂, NHR, sulfonato, sulfato, -NH₂, aminas cuaternizadas, tioles, aldehído, alcoxi, pirrolidona, piridina, imidazol, haluro de imidazolinio, guanidina, fosfato, monosacárido, oligo o polisacárido.

Además, en lugar de polímeros que contienen amina, es posible utilizar polímeros que generan aminas que pueden generar aminas primarias y secundarias durante el proceso de formación de microcápsulas como se desvela en la solicitud de patente de EE.UU. de cesión común N.º 11/123.898.

Los reticulantes se pueden seleccionar del grupo que consiste en aminoplastos, aldehídos tales como formaldehído y acetaldehído, dialdehídos tales como glutaraldehído, epoxi, oxígeno activo tal como ozono y radicales OH, ácidos carboxílicos polisustituidos y derivados tales como cloruros de ácido, anhídridos, isocianatos, dicetonas, reticulantes orgánicos, inorgánicos basados en cloruro de sulfonilo sustituidos con haluro tales como Ca²⁺, orgánicos capaces de formar enlaces azo, azoxi e hidrazo, lactonas y lactamas, cloruro de tionilo, fosgeno, tanino/ácido tánico, polifenoles y mezclas de los mismos. Además, según la presente invención se pueden usar procesos tales como reticulación mediante radicales libres y por radiación. Ejemplos de reticulantes de radicales libres son peróxido de benzoilo, persulfato de sodio, azoisobutirniltrilo (AIBN) y mezclas de los mismos.

Con respecto al reticulante, las propiedades de la pared están influidas por dos factores: el grado de reticulación y la naturaleza hidrófoba o hidrófila del reticulante. La cantidad y reactividad del reticulante determinan el grado de reticulación. El grado de reticulación influye en la permeabilidad de la pared de la microcápsula formando barreras físicas hacia la difusión. Las paredes hechas de reticulantes que poseen grupos de baja reactividad tendrán grados más pequeños de reticulación que las paredes hechas de reticulantes de alta reactividad. Si se desea un alto grado de reticulación a partir de un reticulante de baja reactividad, se añade más. Si se desea un grado bajo de reticulación a partir de un reticulante de alta reactividad, entonces se añade menos. La naturaleza y cantidad del reticulante también pueden influir en la hidrofobia/hidrofilia de la pared. Algunos reticulantes son más hidrófobos que otros y éstos se pueden usar para conferir cualidades hidrófobas a la pared, con el grado de hidrofobia directamente proporcional a la cantidad de reticulante usada.

La optimización del grado de red reticulada de las microcápsulas se puede alcanzar ajustando la cantidad de reticulante usada en combinación con el curado de microcápsulas a temperaturas superiores a 90 °C.

El grado de reticulación y el grado de hidrofobia pueden resultar de un único reticulante o una combinación de reticulantes. Se puede usar un reticulante que es altamente reactivo e hidrófobo para crear paredes de microcápsula con un alto grado de reticulación y una naturaleza hidrófoba. Los reticulantes simples que poseen ambas cualidades están limitados y por lo tanto se pueden emplear mezclas de reticulantes para aprovechar estas combinaciones. Los reticulantes que poseen altas reactividades pero bajas hidrofobias se pueden usar en combinación con un reticulante de baja reactividad, alta hidrofobia, para producir paredes con altos grados de reticulación y alta hidrofobia. Reticulantes adecuados se desvelan en la solicitud de patente de EE.UU. de cesión común N.º 11/123.898.

(A) Copolímeros que contienen amina primaria y/o secundaria. Cuando se emplean polímeros que contienen amina en la práctica de la invención, en caso de usar un copolímero que tiene dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo Lupamin 9030 (copolímero de vinilamina y vinilformamida), la relación molar de la primera unidad monomérica a la segunda unidad monomérica está en el intervalo de aproximadamente 0,1:0,9 a aproximadamente 0,9:0,1, preferentemente de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1. En caso de usar un copolímero que tiene tres unidades monoméricas diferentes, por ejemplo un copolímero de vinilamina, vinilformamida y ácido acrílico, la relación molar del monómero reactivo (es decir, vinilamina + ácido acrílico) en el polímero total varía de 0,1:0,9, más preferentemente de 1:9.

(B) Polímeros que contienen amida ramificada tales como etileniminas (serie Lupasol de BASF) y etileniminas etoxiladas.

(C) Mezclas de polímeros que contienen amina y otros polímeros que contienen otros grupos reactivos tales como COOH, OH y SH.

El intervalo del peso molecular de los polímeros o copolímeros que contienen amina sustituida o no sustituida y mezclas de los mismos, útiles en la práctica de la invención de los presentes inventores, es de aproximadamente

1.000 a aproximadamente 1.000.000, preferentemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 500.000. Los polímeros o copolímeros que contienen amina sustituida o no sustituida útiles en la práctica de la invención de los presentes inventores pueden ser ramificados, lineales, en forma de estrella, injerto, escalera, peine/cepillo, de forma dendrítica o pueden ser un polímero o copolímero de bloque, o mezclas de cualquiera de los polímeros o copolímeros antes mencionados. Alternativamente, estos polímeros pueden poseer también propiedades de cristales líquidos termotrópicos y/o liotrópicos.

Como se desvela en la solicitud de EE.UU. de cesión común 10/720.524, las partículas que comprenden fragancia y una variedad de materiales matriciales poliméricos y no poliméricos también son adecuados para uso. Estos pueden estar compuestos de polímeros tales como polietileno, grasas, ceras, o una variedad de otros materiales adecuados. Esencialmente se puede usar cualquier cápsula, partícula o gotita dispersada que sea razonablemente estable en la aplicación y liberación de la fragancia en un tiempo apropiado una vez depositada.

El diámetro de la partícula y la microcápsula puede variar de aproximadamente 10 nanómetros a aproximadamente 1000 micrómetros, preferentemente de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 100 micrómetros y con mayor preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 micrómetros. La distribución de la microcápsula puede ser estrecha, amplia o multimodal. Cada una de las modales de las distribuciones multimodales puede estar compuesta de diferentes tipos de químicas de la microcápsula.

Una vez que el material de fragancia está encapsulado puede aplicarse un polímero soluble en agua cargado catiónicamente al polímero que encapsula la fragancia. Este polímero soluble en agua también puede ser un polímero anfótero con una relación de funcionalidades catiónicas y aniónicas que resultan en una carga neta total de cero y positiva, es decir, catiónica. Aquellos expertos en la técnica apreciarían que la carga de estos polímeros puede ajustarse cambiando el pH, dependiendo del producto en el cual va a usarse esta tecnología. Puede usarse cualquier método adecuado para recubrir los materiales cargados catiónicamente sobre los materiales de fragancia encapsulados. La naturaleza de los polímeros cargados catiónicamente para el suministro asistido de la microcápsula a interfaces depende de la compatibilidad con la química de la pared de la microcápsula dado que tiene que haber cierta asociación con la pared de la microcápsula. Esta asociación puede ser a través de interacciones físicas, tales como enlace de hidrógeno, interacciones iónicas, interacciones hidrófobas, interacciones de transferencia electrónica o, alternativamente, el recubrimiento de polímero podría injertarse químicamente (covalentemente) a la superficie de la microcápsula o partícula. La modificación química de la superficie de la microcápsula o partícula es otra forma de optimizar el anclaje del recubrimiento polimérico a la superficie de la microcápsula o micropartícula. Además, la microcápsula y el polímero necesitan dirigirse a la interfase deseada y, por lo tanto, necesitan ser compatibles con la química (por ejemplo, polaridad) de esa interfase. Por lo tanto, dependiendo de qué química e interfase de la microcápsula se use (por ejemplo, algodón, poliéster, cabello, piel, lana), el polímero catiónico puede seleccionarse de uno o más polímeros con una carga global cero (anfótero: mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos) o neta positiva, basándose en los siguientes esqueletos poliméricos: polisacáridos, polipéptidos, policarbonatos, poliésteres, poliolefinicos (vinilo, acrílico, acrilamida, polidieno), poliéster, poliéter, poliuretano, polioxazolina, poliamina, silicona, polifosfazina, oliaromatico, poliheterocíclico o polioneno, variando el peso molecular (MW) de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 1000.000.000, preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 10.000.000. Como se usa en el presente documento, el peso molecular se proporciona como peso molecular promedio en peso. Opcionalmente, estos polímeros catiónicos se pueden usar en combinación con polímeros y tensioactivos no iónicos y aniónicos, posiblemente a través de una formación de coacervado.

Una lista más detallada de polímeros catiónicos que se pueden utilizar se proporciona a continuación:

Los polisacáridos incluyen, pero no se limitan a, guar, alginatos, almidón, xantana, quitosano, celulosa, dextranos, goma arábiga, carragenina, hialuronatos. Estos polisacáridos se pueden emplear con:

(a) modificación catiónica y modificaciones alcoxi-catiónicas, tales como hidroxietilo catiónico, hidroxipropilo catiónico. Por ejemplo, reactivos catiónicos de elección son cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio o su versión epoxi. Otro ejemplo es copolímeros de injerto de poli-DADMAC en celulosa como en Celquat L-200 (Polyquaternium-4), Polyquaternium-10 y Polyquaternium-24, disponibles comercialmente de National Starch, Bridgewater, N.J.;

(b) aldehído, carboxilo, succinato, acetato, alquilo, amida, sulfonato, etoxi, propoxi, butoxi, y combinaciones de estas funcionalidades. Cualquier combinación de amilosa y milopectina y el peso molecular global del polisacárido; y

(c) cualquier modificación hidrófoba (comparado con la polaridad del esqueleto del polisacárido).

Las modificaciones anteriores descritas en (a), (b) y (c) pueden estar en cualquier relación y el grado de funcionalización hasta la sustitución completa de todos los grupos funcionalizables y, siempre y cuando la carga neta teórica del polímero sea cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos) o preferentemente positiva. Además, se pueden unir a los polisacáridos hasta 5 tipos diferentes de grupos funcionales. Las cadenas de injerto polimérico pueden modificarse, también, de manera diferente a la del esqueleto. Los contraiones pueden ser

cualquier ión haluro o contraión orgánico. Como se desvela en los documentos de patente de EE.UU. N.º 6.297.203 y 6.200.554.

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

10 Otros polímeros catiónicos incluyen polímeros de polivinilo, con hasta 5 tipos diferentes de monómeros, que tienen la forma genérica de monómero $-C(R_2)(R_1)-CR_2R_3-$. También se puede usar cualquier comonómero de los tipos enumerados en la presente memoria descriptiva. El polímero global tendrá una carga teórica neta positiva o igual a cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos). Donde R1 es cualquier alcano de C1-C25 o H; el número de dobles enlaces varía de 0-5. Además, R1 puede ser un alcohol graso alcoxilado con cualquier longitud de carbonos alcoxi, número de grupos alcoxi y longitud de cadena alquilo C1-C25. R1 también puede ser un resto de cristal líquido que puede hacer que el polímero tenga propiedades de cristales líquidos termotrópicos, o los alcanos seleccionados pueden dar como resultado la fusión de cadenas laterales. En la fórmula anterior R2 es H o CH₃; y R3 es -Cl, -NH₂ (es decir, polivinilamina o sus copolímeros con N-vinilformamida. Estos se venden bajo el nombre Lupamin 9095 por BASF Corporation), -NHR1, -NR1R2, -NR1R2 R6 (en donde R6 = R1, R2 o -CH₂-COOH o sus sales), -NH-C(O)-H, -C(O)-NH₂ (amida), -C(O)-N(R2)(R2')(R2''), -OH, estirenosulfonato, piridina, N-óxido de piridina, piridina cuaternizada, haluro de imidazolinio, haluro de imidazolio, imidazol, piperidina, pirrolidona, pirrolidona sustituida con alquilo, caprolactama o piridina, fenil-R4 o naftaleno-R5 donde R4 y R5 son R1, R2, R3, ácido sulfónico o su sal alcalina -COOH, sal alcalina de -COO-, etoxisulfato o cualquier otro contraión orgánico. Puede usarse cualquier mezcla de estos grupos R3. Polímeros catiónicos adecuados adicionales que contienen unidades de hidroxialquilvinilamina, como se desvelan en la patente de EE.UU. N.º 6.057.404.

25 Otra clase de materiales son los poliácridatos, con hasta 5 tipos diferentes de monómeros, teniendo el monómero la fórmula genérica: $-CH(R_1)-C(R_2)(CO-R_3-R_4)-$. También puede usarse cualquier comonómero de los tipos enumerados en la presente memoria descriptiva. El polímero global tendrá una carga teórica neta positiva o igual a cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos). En la fórmula anterior R1 es cualquier alcano de C1-C25 o H con un número de dobles enlaces de 0-5, restos aromáticos, polisiloxano, o mezclas de los mismos. Además, R1 puede ser un alcohol graso alcoxilado con cualquier longitud de carbonos alcoxi, número de grupos alcoxi y longitud de cadena de alquilo de C1-C25. R1 puede ser también un resto de cristal líquido que puede hacer que el polímero tenga propiedades de cristales líquidos termotrópicos, o los alcanos seleccionados pueden dar como resultado la fusión de la cadena lateral. R2 es H o CH₃; R3 es alcohol alquílico C1-25 o un óxido de alquileo con cualquier número de dobles enlaces, o R3 puede estar ausente de tal forma que el enlace C=O (mediante el átomo de C) esté directamente conectado a R4. R4 puede ser: -NH₂, NHR1, -NR1R2, -NR1R2 R6 (donde R6 = R1, R2, o -CH₂-COOH o su sal), -NH-C(O)-, sulfobetaina, betaína, poli(óxido de etileno), injertos de poli(óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno) con cualquier grupo terminal, H, OH, estirenosulfonato, piridina, piridina cuaternizada, pirrolidona sustituida con alquilo o piridina, N-óxido de piridina, haluro de imidazolinio, haluro de imidazolio, imidazol, piperidina, -OR1, -OH, sal alcalina de -COOH, sulfonato, etoxisulfato, pirrolidona, caprolactama, fenil-R4 o naftaleno-R5 donde R4 y R5 son R1, R2, R3, ácido sulfónico o su sal alcalina o contraión orgánico. Puede usarse cualquier mezcla de estos grupos R3. También pueden usarse poliácridamidas catiónicas glioxiladas. Polímeros típicos de elección son aquellos que contienen el monómero catiónico metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC). DMAEMA puede encontrarse en los polímeros Gafquat y Gaffix VC-713 de ISP. MAPTAC puede encontrarse en Luviquat PQ11 PN de BASF y Gafquat HS100 de ISP.

Otro grupo de polímeros que puede usarse son aquellos que contienen grupos catiónicos en la cadena principal o esqueleto. En este grupo se incluyen:

- 45 (1) polialquileniminas tales como polietilenimina, comercialmente disponible como Lupasol de BASF. En la presente invención puede usarse cualquier peso molecular y cualquier grado de reticulación de este polímero;
- (2) ionenos que tienen la fórmula general presentada como $-[N(+)]R_1R_2-A_1-N(R_5)-X-N(R_6)-A_2-N(+)]R_3R_4-A_3]_n-2Z-$, como se desvela en las patentes de EE.UU. N.º 4.395.541 y 4.597.962;
- 50 (3) copolímeros de ácido adípico/dimetilaminohidroxipropildietilentriamina, tales como Cartaretin F-4 y F-23, comercialmente disponibles de Sandoz;
- (4) polímeros de la fórmula general $-[N(CH_3)_2-(CH_2)_x-NH-(CO)-NH-(CH_2)_y-N(CH_3)_2-(CH_2)_z-O-(CH_2)_p]_n-$, con x, y, z, p = 1-12, y n según los requisitos de peso molecular. Ejemplos son Polyquaternium 2 (Mirapol A-15), Polyquaternium-17 (Mirapol AD-1) y Polyquaternium-18 (Mirapol AZ-1).

55 Otros polímeros incluyen polisiloxanos catiónicos y polisiloxanos catiónicos con injertos basados en carbono con una carga teórica neta positiva o igual a cero (mezcla de grupos funcionales catiónicos y aniónicos). Estos incluyen siliconas funcionalizadas con grupo terminal catiónico (es decir, Polyquaternium-80). Siliconas con la estructura general: $-[Si(R_1)(R_2)-O]_x-[Si(R_3)(R_2)-O]_y-$ donde R1 es cualquier alcano de C1-C25 o H con un número de dobles enlaces de 0-5, restos aromáticos, injertos de polisiloxano, o mezclas de los mismos. R1 puede ser también un resto

Encyclopedia of Polymers and Thickeners for Cosmetics, Robert Lochhead and William From, in Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, Mayo de 1993, pp. 95-138;

Modified Starches: Properties & Uses, O. B. Wurzburg, CRC Press, 1986. Específicamente, Capítulos 3, 8 y 10; patentes de EE.UU. N.º 6.190.678 y 6.200.554; y

5 solicitud de patente PCT WO 01/62376A1 cedida a Henkel.

Los polímeros, o mezclas de los siguientes polímeros:

(a) Polímeros que comprenden los productos de reacción entre poliaminas y (clorometil)oxirano o (bromometil)oxirano. Poliaminas que son $2(R1)N-[R2-N(R1)]_n-R2-N(R1)_2$, $2HN-R1-NH_2$, $2HN-R2-N(R1)_2$ y 1H-imidazol. La poliamina también puede ser melamina. Siendo R1 en la poliamina H o metilo. Siendo R2 grupos alquileo de C1-C20 o grupos fenilo. Ejemplos de tales polímeros se conocen con los números de CAS 67953-56-4 y 68797-57-9. La relación de (clorometil)oxirano a poliamina en el polímero catiónico varía de 0,05-0,95.

(b) Polímeros que comprenden productos de reacción de ácidos alcanodioicos, poliaminas y (clorometil)oxirano o (bromometil)oxirano. Grupos alcano en los ácidos alcanodioicos C0-C20. Las estructuras de poliamina son como se mencionan en (a). Reactivos adicionales para el polímero son dimetilamina, aziridina y poli(óxido de alquileo) (de cualquier peso molecular, pero, al menos, terminado en dihidroxilo; siendo el grupo alquileo C1-C20, preferentemente C2-4). Los polímeros de poli(óxido de alquileo) que pueden usarse también son la serie Tetronic. Ejemplos de polímeros mencionados aquí son conocidos con los números de CAS 68583-79-9 (siendo un reactivo adicional dimetilamina), 96387-48-3 (siendo un reactivo adicional urea) y 167678-45-7 (siendo reactivos adicionales poli(óxido de etileno) y aziridina). Estos reactivos pueden usarse en cualquier relación.

(c) Resinas de poliamidoamina y poliaminoamida-epiclorhidrina, como se describen por David Devore y Stephen Fisher en Tappi Journal, vol. 76, No. 8, pp. 121-128 (1993). También se cita en el presente documento "Polyamide-polyamine-epichlorohydrin resins" por W. W. Moyer y R. A. Stagg en Wet-Strength in Paper and Paperboard, Tappi Monograph Series No. 29, Tappi Press (1965), Ch. 3, 33-37.

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

El nivel de polímero catiónico externo es de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 3000%, preferentemente de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 1000% y con mayor preferencia de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 500% de las composiciones que contienen fragancia, basadas en una relación con la fragancia en una base seca.

La relación en peso del polímero de encapsulación a fragancia es de aproximadamente 1:25 a aproximadamente 1:1. Los productos preferidos han tenido la relación en peso del polímero de encapsulación a fragancia variando de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 4:96.

Por ejemplo, si una mezcla de microcápsulas tiene 20% en peso de fragancia y 20% en peso de polímero, la relación de polímero sería $(20/20)$ multiplicado por 100 (%) = 100%.

Según una realización de la invención pueden añadirse aditivos funcionales opcionales a la suspensión de la cápsula. Pueden incluirse los siguientes aditivos:

- Opcionalmente, material activo sin encapsular no confinado de aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 50% en peso, más preferentemente de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 40% en peso.
- Opcionalmente, adyuvante de deposición de cápsula (es decir, almidones catiónicos tales como Hi-CAT CWS42, guar catiónicos tales como Jaguar C-162, aminoresinas catiónicas, resinas de urea catiónicas, aminos cuaternarias hidrófobas, etc.) de aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 25% en peso, más preferentemente de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 20% en peso.
- Opcionalmente, emulsionante (es decir, no iónico tales como monoestearato de polioxietileno-sorbitano (Tween 60), aniónico tal como oleato de sodio, de ión bipolar tal como lecitinas) de aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 25% en peso, más preferentemente de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 10% en peso.

- Opcionalmente, humectante (es decir, alcoholes polivalentes tales como glicerina, propilenglicol, maltitol, polímeros no iónicos alcoxlados tales como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, etc.) de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso.
- 5 - Opcionalmente, agente de control de la viscosidad (agente de suspensión) que puede ser polimérico o coloidal (es decir, polímeros de celulosa modificada tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxietilcelulosa modificada hidrófobamente, polímeros de acrilato reticulados tales como Carbomer, poliéteres modificados hidrófobamente, etc.) de aproximadamente el 0.01 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso.
- 10 - Opcionalmente, sílices que pueden ser hidrófobas (es decir, superficie de silanol tratada con halógeno-silanos, alcoxisilanos, silazanos, siloxanos, etc., tales como Sipernat D17, Aerosil R972 y R974 (disponibles de Degussa), etc.) y/o hidrófilas tales como Aerosil 200, Sipernat 22S, Sipernat 50S (disponibles de Degussa), Syloid 244 (disponible de Grace Davison), etc., de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, más preferentemente del 0,5 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso.

15 Humectantes y agentes de control de la viscosidad/suspensión adecuados adicionales se desvelan en las patentes de EE.UU. N.º 4.428.869, 4.464.271, 4.446.032 y 6.930.078. Detalles de sílices hidrófobas como vehículo de administración funcional de materiales activos diferentes al de un agente de flujo libre/anti-apelmazamiento se desvelan en las patentes de EE.UU. N.º 5.500.223 y 6.608.017.

20 Según la presente invención, la fragancia encapsulada es bastante adecuada para una variedad de aplicaciones, incluyendo productos de lavado. Se entiende que los productos de lavado son aquellos productos que se aplican durante un periodo de tiempo determinado y después se eliminan. Estos productos son comunes en áreas tales como productos de lavandería, e incluyen detergentes, acondicionadores de telas, y similares; así como productos de cuidado personal que incluyen champús, acondicionadores, colores y tintes para pelo, enjuagues capilares, geles de ducha, jabones y similares.

25 Como se describe en el presente documento, la presente invención es bastante adecuada para uso en una variedad de productos de consumo bien conocidos tales como detergente de lavandería y suavizantes de telas, detergentes para la vajilla líquidos, detergentes para la vajilla automáticos, así como champús y acondicionadores para pelo. Estos productos pueden emplear sistemas tensioactivos y emulsionantes que son bien conocidos. Por ejemplo, los sistemas de suavizantes de telas se describen en las patentes de EE.UU. 6.335.315, 5.674.832, 5.759.990, 30 5.877.145, 5.574.179; 5.562.849, 5.545.350, 5.545.340, 5.411.671, 5.403.499, 5.288.417 y 4.767.547, 4.424.134. Los detergentes para la vajilla líquidos se describen en las patentes de EE.UU. 6.069.122 y 5.990.065; los productos de detergentes para la vajilla automáticos se describen en las patentes de EE.UU. 6.020.294, 6.017.871, 5.968.881, 5.962.386, 5.939.373, 5.914.307, 5.902.781, 5.705.464, 5.703.034, 5.703.030, 5.679.630, 5.597.936, 5.581.005, 5.559.261, 4.515.705, 5.169.552 y 4.714.562. Los detergentes de lavandería líquidos que pueden usar la presente 35 invención incluyen aquellos sistemas descritos en las patentes de EE.UU. 5.929.022, 5.916.862, 5.731.278, 5.565.145, 5.470.507, 5.466.802, 5.460.752, 5.458.810, 5.458.809, 5.288.431, 5.194.639, 4.968.451, 4.597.898, 4.561.998, 4.550.862, 4.537.707, 4.537.706, 4.515.705, 4.446.042 y 4.318.818. Los champús y acondicionadores que pueden emplear la presente invención incluyen aquellos descritos en las patentes de EE.UU. 6.162.423, 40 5.968.286, 5.935.561, 5.932.203, 5.837.661, 5.776.443, 5.756.436, 5.661.118, 5.618.523, 5.275.755, 5.085.857, 4.673.568, 4.387.090 y 4.705.681. Todas las patentes de EE.UU. antes mencionadas.

Lo siguiente se proporciona como realizaciones específicas de la presente invención. Otras modificaciones de la presente invención serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica, sin apartarse del alcance de la presente invención. Al revisar lo anterior, al revisor pueden ocurrírsele numerosas adaptaciones, modificaciones y alteraciones. Estas adaptaciones, modificaciones y alteraciones estarán dentro del espíritu de la invención. 45 Consecuentemente, deberá hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas con el fin de determinar el alcance de la presente invención.

Como se usa en el presente documento, todos los porcentajes son porcentaje en peso. IFF pretende entenderse como International Flavors & Fragrances Inc.

Ejemplo A

50 Se preparó la siguiente composición de fragancia:

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

Componente de fragancia	Valor de C log ₁₀ P	Peso molecular	Partes en peso
benzoato de feniletilo	4,21	226,28	3,2
d-limoneno	4,23	136,24	3,2
acetato de cis-p-t-butilciclohexilo	4,02	198,31	5,8
Liverscone	2,95	152,12	7,3
aldehído hexilcinámico	4,90	216,33	12,6
salicilato de hexilo	4,91	222,29	10,6

Ejemplo B

Se preparó la siguiente composición de fragancia:

Componente de fragancia	Valor de C log ₁₀ P	Peso molecular	Partes en peso
acetato de linalilo	3,36	196,14	2,6
acetato de bencilo	1,72	150,17	1,5
acetato de estiralilo	2,05	164,08	6,3
dihidrocarvona	2,41	226,28	4,2
Hedione	2,53	226,16	4,7
acetato de cis-p-t-butilciclohexilo	4,02	198,31	5,8
Citronelal	3,17	154,14	7,3
aldehído hexilcinámico	4,90	216,33	2,4
cis-jasmona	3,55	164,25	9,5
Geraniol	2,75	154,26	3,8
salicilato de hexilo	4,91	222,29	10,6

5 **Ejemplo C**

Se preparó la siguiente composición de fragancia:

Componente de fragancia	Valor de C log ₁₀ P	Peso molecular	Partes en peso
alcohol cinámico	1,50	134,07	14,3
metil-beta-naftil-cetona	2,00	170,07	14,3
Terpineol	2,70	154,13	14,3
Dihidromircenol	3,00	156,15	14,3
Citronelol	3,30	156,15	14,3
Tetrahidromircenol	3,50	158,17	14,3

EJEMPLO 1**Preparación de microcápsulas que contienen fragancia de control y de alta estabilidad**

(no según la invención)

5 Se mezclaron 80 partes en peso de la fragancia de aceite de fragancia de investigación con 20 partes en peso de disolvente NEOBEE-M5 formando así una 'composición de fragancia/disolvente'. Se usaron tres aceites de fragancia para demostrar el efecto de las microcápsulas de alta estabilidad, donde la fragancia del Ejemplo A tiene características más hidrófobas mientras que la fragancia del Ejemplo B tiene características más hidrófilas y la fragancia Fragancia C tiene las características más hidrófilas. Las cápsulas sin recubrir se prepararon creando una pared polimérica para encapsular las gotitas de la composición de fragancia/disolvente. Para hacer la suspensión de la cápsula primero se dispersó un copolímero de acrilamida y ácido acrílico en agua junto con una resina de melamina-formaldehído metilado. Estos dos componentes se dejaron reaccionar en condiciones ácidas. Entonces se añadió la composición de fragancia/disolvente a la disolución y se lograron gotitas del tamaño deseado por homogeneización de alto cizallamiento.

10 Para la suspensión de la microcápsula de control, el curado de la capa polimérica alrededor de la composición de fragancia/disolvente se llevó a cabo a 80 °C. Para la suspensión de microcápsula de alta estabilidad A (microcápsulas HS-A), el curado de la capa polimérica alrededor de las gotitas de composición de fragancia/disolvente fue a 90 °C. Para la suspensión de microcápsula de alta estabilidad B (microcápsulas HS-B), el curado de la capa polimérica fue a 120 °C bajo presión. La suspensión de microcápsula resultante contuvo aproximadamente 55 % de agua y aproximadamente 45 % de microcápsulas rellenas (consistiendo el 35 % del núcleo en 80 % de aceite de fragancia, y 20 % de NEOBEE M-5 y 10 % de pared de microcápsula).

EJEMPLO 2**Preparación de muestras de acondicionador de telas que contienen las microcápsulas de control y de alta estabilidad**

(no según la invención)

25 En este ejemplo, el aceite de fragancia del Ejemplo A se usó para la fragancia pura, microcápsulas de control y microcápsulas HS-A. Se usó un acondicionador de telas modelo sin fragancia que contenía aproximadamente 24 % en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos. Tanto las microcápsulas de control como las microcápsulas HS-A que tenían paredes de cubierta compuestas de un copolímero de acrilamida-ácido acrílico reticulado con resina de melamina-formaldehído como se describió en el Ejemplo 1 se mezclaron con el acondicionador de telas modelo por separado usando un agitador superior a 300 rpm hasta homogeneidad. La base de acondicionador de telas terminada que contuvo 0,5 % en peso de fragancia encapsulada se usó para el experimento de lavado en el Ejemplo 3 y el experimento de lixiviado en el Ejemplo 4. También se preparó una base de acondicionador de telas de referencia que contuvo 0,5 % en peso de fragancia pura. Las tres muestras de acondicionadores de telas se almacenaron en refrigeración a 4 °C y 37 °C durante 7 semanas. Los datos históricos han sugerido que las muestras almacenadas a 4 °C rindieron de igual manera que las recientemente preparadas.

EJEMPLO 3**Rendimiento sensorial de las microcápsulas de alta estabilidad en el acondicionador de tela**

(no según la invención)

40 Las muestras de acondicionador de telas (30 gramos por muestra) a las que se hace referencia en el Ejemplo 2, arriba, se introdujeron en una lavadora KENMORE de Sears, Roebuck y Co. (marca registrada de Sears Brads LLC de Hoffman Estates, Illinois (EE.UU.) 60179) durante el ciclo de aclarado de la misma para acondicionar 22 toallas de mano que pesaban un total de aproximadamente 2400 g. Se usaron las muestras de acondicionador del aclarado envejecidas 4 semanas que contenían 0,5 % en peso de fragancia. Después del aclarado, cada una de las toallas de mano, que pesaban 110 gramos cada una, se secó en máquina durante 1 hora, seguido por evaluación sensorial de 8 toallas elegidas aleatoriamente. Las 8 toallas elegidas aleatoriamente se evaluaron entonces por un panel de diez personas usando la Escala de Magnitud de Marca (LMS) de 0 a 99, en la que 3 = "apenas detectable"; 7 = "débil", 16 = "moderado" y 32 = "fuerte". Los puntajes sensoriales se registraron antes y después de que cada una de las ocho toallas elegidas aleatoriamente contenidas en una bolsa de polietileno separada se frotrara a mano. Cada prueba de frotado tuvo lugar empleando 5 intervalos de tiempo a 2 segundos por intervalo de tiempo durante un tiempo de frotado total de 10 segundos.

55 Como se observará de la Tabla 1, que se presenta más adelante, el acondicionador de aclarado que contenía las microcápsulas HS-A de alta estabilidad de la invención desprendió un aroma que tenía mayores intensidades de frotado previo y frotado posterior que el acondicionador de aclarado que contenía las microcápsulas de control. No se notó diferencia significativa cuando se comparó la intensidad del aroma de frotado posterior de las cápsulas HS-A almacenadas a 37 °C con la de las microcápsulas de control almacenadas a 4 °C. La misma tendencia de

calificación de intensidad de aroma se observó cuando las muestras se almacenaron a 37 °C hasta durante 7 semanas. Por lo tanto, se concluyó que las microcápsulas de alta estabilidad de la invención de los presentes inventores, es decir, pared de microcápsula curada a 90 °C, actúa de forma ventajosamente superior con respecto a las microcápsulas de control curadas a 80 °C por la medición de rendimiento sensorial.

5

Tabla 1

Adición de fragancia en acondicionador de telas (almacenamiento de 4 semanas)	Temperatura de almacenamiento	Calificación de intensidad sensorial de frotado previo	Calificación de intensidad sensorial de frotado posterior
Fragancia pura	37 °C	3,7	3,2
Microcápsulas de control	37 °C	4,6	8,9
Microcápsulas HS-A	37 °C	5,8	12,1
Microcápsulas de control	4 °C	8,2	12,6

EJEMPLO 4

Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad en el acondicionador de telas

(no según la invención)

- 10 Este ejemplo ilustra el beneficio de las microcápsulas de alta estabilidad con respecto a las cápsulas de control usando una medición analítica mediante el procedimiento de filtración desvelado en la solicitud de Patente de EE.UU. de cesión común con N.º de serie 11/034.593. Las mismas muestras de acondicionador de telas que contenían las cápsulas en el Ejemplo 3 se muestrearon individualmente después de envejecer durante 2 y 4 semanas. Las muestras se transfirieron después a un filtro de jeringa Whatman con un tamaño de poro de 1,0 µm.
- 15 La cantidad de fragancia lixiviada de las micropartículas se midió por inyección directa de CG para determinar la liberación pasiva de fragancia encapsulada de las microcápsulas en el acondicionador de telas.

Tabla 2

Adición de fragancia en acondicionador de telas	Temperatura de almacenamiento	% de fragancia lixiviada de la carga de fragancia total (2 semanas de almacenamiento)	% de fragancia lixiviada de la carga de fragancia total (4 semanas de almacenamiento)
Microcápsulas de control	4 °C	0 %	3,4 %
Microcápsulas de control	37 °C	23,4 %	35,3 %
Microcápsulas HS-A	37 °C	8,5 %	15,3 %

- 20 Se encontró que el lixiviado de la fragancia de las microcápsulas de control no fue detectable (aproximadamente 0 %) cuando el acondicionador de telas que contenía cápsulas se almacenó a 4 °C durante 2 semanas. Se observó un incremento significativo de lixiviado de fragancia cuando el mismo acondicionador de tela que contenía las microcápsulas de control se almacenó a 37 °C, es decir, 23,4 % de lixiviado basado en la carga de fragancia total. Para las microcápsulas HS-A de alta estabilidad almacenadas a la misma condición, se demostró un tercio menos de lixiviado solo aproximadamente un tercio de la cantidad de lixiviado se observó en comparación con las
- 25 microcápsulas de control (8,5 % frente al 23,4 %), que equivale aproximadamente a un 64 % de mejora de la estabilidad de lixiviado. En la misma forma al almacenar durante 4 semanas, las microcápsulas HS-A mostraron solamente el 15,3 % de lixiviado frente al 35,3 % de lixiviado de las microcápsulas de control, que es aproximadamente el 57 % de mejora de la estabilidad de lixiviado. Estos hallazgos estuvieron de acuerdo con los
- 30 datos sensoriales en el Ejemplo 3 que las microcápsulas de alta estabilidad curadas a 90 °C presentan una mejor protección de la fragancia encapsulada con respecto a las microcápsulas de control curadas a 80 °C de la pérdida para permitir el beneficio de rendimiento sensorial percible.

EJEMPLO 5

Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad en el acondicionador de telas

(no según la invención)

- 35 Este ejemplo ilustra el beneficio de las microcápsulas de alta estabilidad con una temperatura de curado superior a 100 °C, donde el aceite de fragancia del Ejemplo B se usó para las microcápsulas de control, microcápsulas HS-A y microcápsulas HS-B. Las microcápsulas HS-B curadas a 120 °C a las que se hace referencia en el Ejemplo 1 se incorporaron en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos, junto con las microcápsulas de control y HS-A como referencia. El método de preparación

del acondicionador de aclarado que contenía las cápsulas se describió en el Ejemplo 2. Además, el método de filtración como en el Ejemplo 4 se usó para determinar la liberación pasiva de la fragancia encapsulada de las microcápsulas al acondicionador de telas después de 4 semanas de almacenamiento a 37 °C.

Tabla 3

Adición de fragancia en acondicionador de telas	Temperatura de almacenamiento	% de lixiviado de fragancia de la carga total (2 semanas de almacenamiento)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (4 semanas de almacenamiento)
Microcápsulas de control	37 °C	13,9 %	26,3 %
Microcápsulas HS-A	37 °C	8,1 %	20,4 %
Microcápsulas HS-B	37 °C	8,7 %	10,6 %

Después de 2 semanas, las microcápsulas de control perdieron aproximadamente el 14 % de su contenido, mientras que las microcápsulas HS-A curadas a 90 °C y las microcápsulas HS-B curadas a 120 °C perdieron solo aproximadamente el 8 %. Después de 4 semanas el beneficio de las microcápsulas HS-B de alta estabilidad se hizo más evidente. Se observó que mientras que las microcápsulas HS-A presentaron aproximadamente el 22 % de mejora de la estabilidad de lixiviado con respecto a las microcápsulas de control (20,4 % frente al 26,3 %), las microcápsulas HS-B presentaron aproximadamente el 50 % de mejora de la estabilidad de lixiviado con respecto a las microcápsulas HS-A (10,6 % frente al 20,4 %). Estos hallazgos soportan los hallazgos en el Ejemplo 4 para construir microcápsulas de alto rendimiento de alta estabilidad con una mayor temperatura de curado.

EJEMPLO 6

15 Rendimiento de las microcápsulas de alta estabilidad en ingredientes encapsulados de Clog P bajo

(no según la invención)

Este ejemplo ilustra el beneficio de las microcápsulas de alta estabilidad en la retención relativa de ingredientes de fragancia solubles en agua con Clog P inferior a 3,0, donde el aceite de fragancia del Ejemplo B se usó para las microcápsulas de control y las microcápsulas HS-A. Las microcápsulas HS-A de alta estabilidad curadas a 90°C a las que se hace referencia en el Ejemplo 1 se incorporaron en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos junto con las microcápsulas de control como referencia. El método de preparación del acondicionador de aclarado que contenía las cápsulas se describió en el Ejemplo 2. El lixiviado de tres ingredientes (acetato de estiralilo, dihidrocarvona y Hedione) de las microcápsulas al acondicionador de telas después de almacenar 2 y 4 semanas de almacenamiento a 37 °C se determinó mediante el procedimiento de filtración como en el Ejemplo 4.

Tabla 4

Acetato de estiralilo (Clog P = 2,05)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (0 semanas de almacenamiento/fresco)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (2 semanas de almacenamiento)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (4 semanas de almacenamiento)
Microcápsulas de control	2,8 %	69,9 %	71,8 %
Microcápsulas HS-A	1,5 %	27,0 %	50,6 %

Tabla 5

Dihidrocarvona (Clog P = 2,41)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (0 semanas de almacenamiento/fresco)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (2 semanas de almacenamiento)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (4 semanas de almacenamiento)
Microcápsulas de control	1,7 %	62,7 %	79,0 %
Microcápsulas HS-A	2,5 %	8,5 %	22,7 %

Tabla 6

Hedione (Clog P = 2,53)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (sin de almacenamiento/fresco)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (2 semanas de almacenamiento)	% de lixiviado de fragancia de la carga total (4 semanas de almacenamiento)
Microcápsulas de control	1,0 %	7,6 %	13,5 %

Microcápsulas HS-A 1,5 % 4,3 % 5,2 %

5 Como se muestra en las Tablas 4, 5 y 6, las microcápsulas de alta estabilidad mostraron una protección bastante superior de ingredientes de fragancia con Clog P inferior a 3,0 después de 2 y 4 semanas de almacenamiento en el acondicionador de aclarado en comparación con las microcápsulas de control. El nivel de mejora de la estabilidad del lixiviado de las microcápsulas de alta estabilidad varió de aproximadamente el 43 % al 86 % a las 2 semanas de almacenamiento y aproximadamente del 30 % al 71 % a las 4 semanas de almacenamiento. Estos hallazgos proporcionan una ventaja de creación significativa para los perfumistas y formuladores en el uso de un intervalo más amplio de ingredientes con las microcápsulas de alta estabilidad que con las microcápsulas convencionales.

EJEMPLO 7

10 **Lixiviado de fragancia de las microcápsulas con mayor tiempo de curado**

(no según la invención)

15 Este ejemplo ilustra el beneficio de microcápsulas fabricadas con mayor tiempo de curado a la temperatura de curado objetivo ya sea a 80 °C o 90 °C. Tanto las microcápsulas de control curadas a 80 °C como las microcápsulas HS-A de alta estabilidad curadas a 90 °C a las que se hace referencia en el Ejemplo 1 se incorporaron en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % de tensioactivos cuaternarios catiónicos. Se emplearon tres periodos de tiempos de curado diferentes de 0, 1 y 2 horas para demostrar el efecto del mayor tiempo de curado a una temperatura de curado dada. El método de preparación del acondicionador de aclarado que contiene las cápsulas se describió en el Ejemplo 2. La cantidad de lixiviado de fragancia de las microcápsulas al acondicionador de telas después de 2 y 4 semanas de almacenamiento a 37 °C se determinó mediante el procedimiento de filtración como en el Ejemplo 4.

Tabla 7

Adición de fragancia en acondicionador de telas	Tiempo de curado de las microcápsulas (horas)	% de lixiviado de fragancia de la carga de fragancia total (2 semanas de almacenamiento)	% de lixiviado de fragancia de la carga de fragancia total (4 semanas de almacenamiento)
Microcápsulas de control	1 hora	23,4 %	35,3 %
Microcápsulas de control	2 horas	13,9 %	25,0 %

Tabla 8

Adición de fragancia en acondicionador de telas	Tiempo de curado de las microcápsulas	% de lixiviado de fragancia de la carga de fragancia total (2 semanas de almacenamiento)	% de lixiviado de fragancia de la carga de fragancia total (4 semanas de almacenamiento)
Microcápsulas HS-A	0 horas (sin curado)	12,9 %	18,8 %
Microcápsulas HS-A	1 hora	8,5 %	15,3 %

25 Como se observa en las Tablas 7 y 8, las microcápsulas presentaron una mejor protección del lixiviado con un tiempo de curado de una hora adicional, del 35 % al 40 % de mejora de la estabilidad de lixiviado a las 2 semanas de almacenamiento y del 20 % al 30 % de mejora a las 4 semanas de almacenamiento. A pesar de que se empleó un tiempo de curado de 2 horas para las microcápsulas de control curadas a 80 °C, la estabilidad del lixiviado, sin embargo, fue aún inferior a las microcápsulas de alta estabilidad curadas a 90 °C durante 0 horas (sin curado). El menor lixiviado del 8,5 % a las 2 semanas de almacenamiento y el 15,3 % a las 4 semanas de almacenamiento sugiere más allá de disputas que la creación de microcápsulas de alta estabilidad puede lograrse por la sinergia de mayor temperatura de curado y tiempo de curado de la presente invención.

EJEMPLO 8

Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad en el acondicionador de telas

35 (no según la invención)

40 Este ejemplo ilustra el beneficio de las microcápsulas de alta estabilidad con una temperatura de curado superior a 105 °C, donde se usó el aceite de fragancia del Ejemplo C. Las microcápsulas preparadas según el Ejemplo 1 se curaron a 80 °C, 105 °C, 120 °C y 135 °C y se incorporaron en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % de tensioactivos cuaternarios catiónicos como se describió en el Ejemplo 2. Se usó el método de filtración descrito en el Ejemplo 4 para determinar la liberación pasiva de la fragancia encapsulada de las microcápsulas al acondicionador de telas después de 2 semanas de almacenamiento a 37 °C.

Tabla 9

Temperatura de curado (°C)	% de lixiviado de terpineol	% de lixiviado de dihidromircenol	% de lixiviado de tetrahidromircenol
80	100,0 %	99,4 %	81,6 %
105	68,1 %	33,3 %	24,5 %
120	31,9 %	0,0 %	0,0 %
135	42,0 %	0,0 %	0,0 %

5 Los datos en la Tabla 9 sugieren que al elevar la temperatura de curado de 80 °C a 105 °C minimiza significativamente el lixiviado. Un efecto más drástico se obtiene cuando la temperatura de curado se aumentó de 105 °C a 120 °C. En este ejemplo no se observó ningún beneficio adicional al aumentar más la temperatura de curado de 120 °C a 135 °C. Sin embargo, a mayor tiempo de almacenamiento, 4 semanas y más, el beneficio de curar a 135 °C se hace evidente.

EJEMPLO 9**Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad en el acondicionador de telas**

10 (no según la invención)

15 Este ejemplo ilustra el beneficio de las microcápsulas de alta estabilidad con una temperatura de curado superior a 120 °C, donde se usó el aceite de fragancia del Ejemplo B. Las microcápsulas preparadas según el Ejemplo 1 se curaron a 120 °C y 135 °C y se incorporaron por separado en dos acondicionadores de telas modelo que contenían aproximadamente 13 % en peso y 24 % en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos como se describió en el Ejemplo 2. Las muestras de acondicionadores de telas que contenían las microcápsulas se almacenaron a 37 °C durante 8 semanas antes de uso para la evaluación de rendimiento sensorial como se describió en el Ejemplo 3.

Tabla 10

Temperatura de curado de microcápsulas (°C)	% de tensioactivo en acondicionador de aclarado modelo	Calificación de intensidad sensorial de frotado previo	Calificación de intensidad sensorial de frotado posterior
120	24 %	12,0	20,5
135	24 %	16,7	24,0
120	13 %	15,5	18,9
135	13 %	18,8	21,2

20 Los datos en la Tabla 10 sugieren que para ambas bases de acondicionador de aclarado que contienen aproximadamente 13 % y 24 % de tensioactivos, el aroma desprendido de las microcápsulas de alta estabilidad curadas a 135 °C fue mayor que las curadas a 120 °C. Esto fue cierto para ambas calificaciones de intensidad sensorial de frotado previo y de frotado posterior, sugiriendo que el aumentar la temperatura de curado de las microcápsulas por encima de 120 °C tuvo un beneficio ventajoso en el rendimiento especialmente durante un almacenamiento prolongado, por ejemplo 8 semanas a 37 °C, en el acondicionador de aclarado.

EJEMPLO 10**Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad preparadas con tiempos de curado variados en el acondicionador de telas**

(no según la invención)

30 Este ejemplo ilustra además el beneficio de las microcápsulas de alta estabilidad curadas a 120 °C con mayor tiempo de curado. Se usó el aceite de fragancia del Ejemplo C. Las microcápsulas preparadas según el Ejemplo 1 se curaron a 120 °C durante 1 minuto, 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos y 60 minutos y se incorporaron en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos como se describió en el Ejemplo 2. Se usó el método de filtración descrito en el Ejemplo 4 para determinar la liberación pasiva de la fragancia encapsulada de las microcápsulas al acondicionador de telas después de 2 semanas de almacenamiento a 37 °C. Los datos en la Tabla 11 indicaron que los tiempos de curado de 2 minutos o más a 120 °C mejoraron la resistencia al lixiviado de ingredientes de fragancia de las microcápsulas.

Tabla 11

Tiempo de curado (minutos)	% de lixiviado de metil-beta-naftil-cetona	% de lixiviado de terpineol	% de lixiviado de citronelol	% de lixiviado de tetrahidromircenol
1	83,8 %	100,0 %	21,2 %	0,0 %

2	76,9 %	92,6 %	18,2 %	0,0 %
5	63,5 %	74,7 %	0,0 %	0,0 %
10	36,3 %	44,4 %	0,0 %	0,0 %
20	39,3 %	47,3 %	0,0 %	0,0 %
60	23,1 %	31,9 %	0,0 %	0,0 %

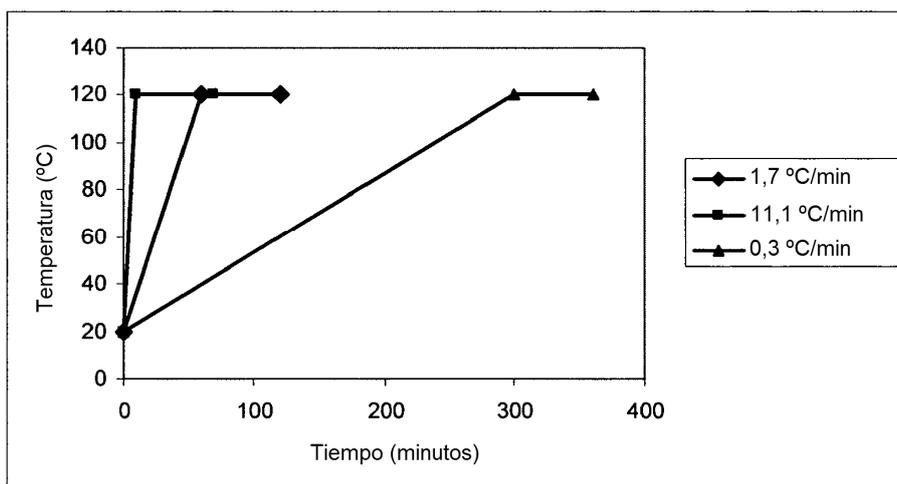
EJEMPLO 11

Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad preparadas con velocidades de calentamiento variadas en el acondicionador de telas

5 (no según la invención)

Este ejemplo ilustra el beneficio de una velocidad de calentamiento rápida durante la rampa de calentamiento de temperatura ambiente a la temperatura de curado de 120 °C para las microcápsulas de alta estabilidad, donde se usó el aceite de fragancia del Ejemplo C. Las microcápsulas preparadas según el Ejemplo 1 se curaron con velocidades de calentamiento de 0,3 °C por minuto (muy lento), 1,7 °C por minuto (lento) y 11,1 °C por minuto (muy rápido) a 120 °C, seguido de 1 hora de curado, y se incorporaron en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos como se describió en el Ejemplo 2. Los perfiles de calentamiento antes mencionados se muestran gráficamente en la Figura 1 a continuación. El método de filtración descrito en el Ejemplo 4 se usó para determinar la liberación pasiva de la fragancia encapsulada de las microcápsulas al acondicionador de telas después de 2 semanas de almacenamiento a 37 °C.

Figura 1



15

Tabla 12

Velocidad de calentamiento (°C/min)	% de lixiviado de metil-beta-naftil-cetona	% de lixiviado de terpineol	% de lixiviado de dihidromircenol	% de lixiviado de tetrahidromircenol
0,3	43,9 %	18,6 %	17,1 %	16,9 %
1,7	48,4 %	40,2 %	0,0 %	0,0 %
11,1	23,1 %	31,9 %	0,0 %	0,0 %

Como se muestra en la Tabla 12, la velocidad de calentamiento más lenta de 0,3 °C/minuto fue perjudicial para las fugas. Esto se evidenció por esta variante de microcápsula fugando cada uno de sus componentes encapsulados hasta cierto grado (entre el 16,9 % y el 43,9 %), mientras que las otras dos microcápsulas que se calentaron a velocidades más rápidas no fugaron algunos de esos componentes en su totalidad (es decir, 0 %). Los datos de lixiviado de 2 semanas mostraron que la velocidad de calentamiento más rápida resulta en microcápsulas de alta estabilidad con menos fugas.

20

EJEMPLO 12

Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad preparadas con patrones variados de calentamiento/curado en el acondicionador de telas

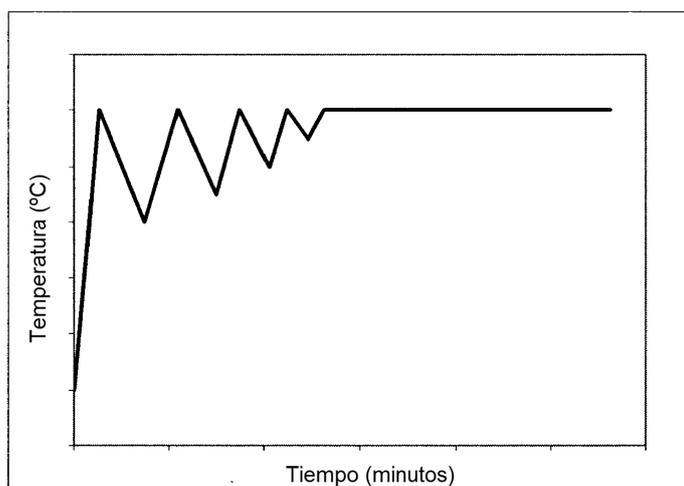
25

(no según la invención)

Este ejemplo ilustra la desventaja del uso de un patrón de calentamiento cíclico durante la rampa de calentamiento de temperatura ambiente a la temperatura de curado de 120 °C y el patrón cíclico durante el curado para microcápsulas de alta estabilidad, donde se usó el aceite de fragancia del Ejemplo C.

5 El primer patrón de calentamiento se mostró en la Figura 2, donde este método cíclico alternante emplea una temperatura mínima de incremento para cada ciclo posterior para imitar el uso de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la reacción a una temperatura de curado objetivo deseada. Específicamente, las microcápsulas preparadas según el Ejemplo 1 se calentaron de temperatura ambiente a 120 °C y después se enfriaron a 80 °C e inmediatamente se volvieron a calentar a 120 °C, seguido por enfriamiento a 90 °C. Esto se repitió incrementando la menor temperatura por 10 °C en un tiempo hasta que se alcanzaron 120 °C. Esto se volvió a hacer incorporando un curado adicional de 60 minutos a 120 °C como una variante adicional. Las microcápsulas se incorporaron entonces a un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % en peso de los tensioactivos cuaternarios catiónicos descritos en el Ejemplo 2. El método de filtración descrito en el Ejemplo 4 se usó para determinar la liberación pasiva de la fragancia encapsulada de las microcápsulas al acondicionador de telas a los 3 días de almacenamiento a 37 °C.

Figura 2



15

Tabla 13

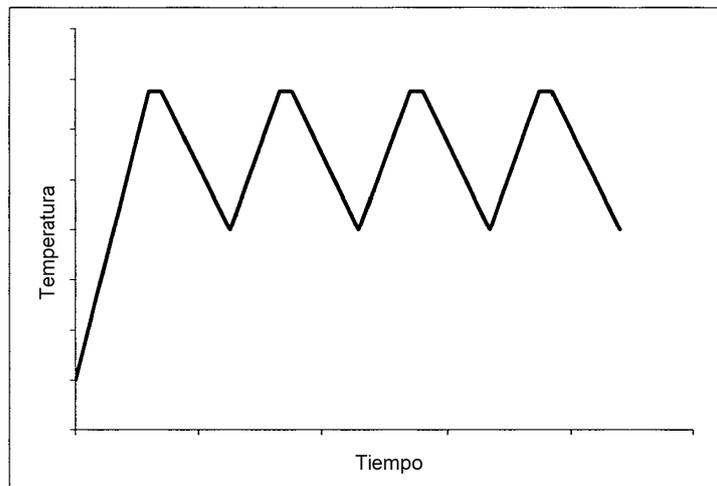
Patrón de calentamiento	% de lixiviado de alcohol cinámico	% de lixiviado de metil-beta-naftil-cetona	% de lixiviado de terpineol	% de lixiviado de dihidro-mircenol	% de lixiviado de citronelol
60 minutos de calentamiento lineal a 120 °C seguido de 1 hora de curado	46,2 %	11,1 %	6,4 %	0,0 %	0,0 %
Calentamiento cíclico a 120 °C sin curado	100,0 %	70,1 %	52,5 %	44,8 %	31,1 %
Calentamiento cíclico a 120 °C seguido de 1 hora de curado	100,0 %	54,1 %	42,0 %	34,8 %	23,4 %

20 Como se muestra en la Tabla 13, el perfil de calentamiento cíclico escalonado fue perjudicial al lixiviado cuando se compara con microcápsulas que se calentaron mediante un perfil lineal. La adición de un curado de 1 hora adicional a 120 °C después del perfil cíclico escalonado reduce la fuga cuando se compara con el perfil sin él.

25 El segundo patrón de calentamiento se muestra en la Figura 3, donde imita el ciclo a través de un intercambiador de calor con rápido calentamiento y posterior enfriamiento, seguido por otro ciclo de calentamiento/enfriamiento, etc. como un medio alternativo para el curado. Específicamente microcápsulas preparadas según el Ejemplo 1 se calentaron de temperatura ambiente a la temperatura de curado de 135 °C y se mantuvieron durante 2 minutos. Se enfriaron entonces a 80 °C e inmediatamente se volvieron a calentar a 135 °C, etc. Un ciclo se considera entonces calentar a 135 °C seguido por un curado de 2 minutos y después enfriar a 80 °C. El ciclo se repitió cuatro veces, tomando muestras de microcápsulas al final de cada ciclo. Cada muestra se incorporó entonces en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % en peso de tensioactivos cuaternarios

cati3nicos. El m3todo de filtraci3n descrito en el Ejemplo 4 se us3 para determinar la liberaci3n pasiva de la fragancia encapsulada de las microc3psulas al acondicionador de telas despu3s de 2 semanas de almacenamiento a 37 3C.

Figura 3



5

Tabla 14

N3mero de ciclos de calentamiento/ tiempo de curado total (minutos) a 135 3C	% de lixiviado de metil-beta-naftil-cetona	% de lixiviado de terpineol	% de lixiviado de dihidromircenol	% de lixiviado de tetrahidromircenol
1 (2 minutos)	93,0 %	40,8 %	37,5 %	25,4 %
2 (4 minutos)	83,3 %	26,5 %	24,4 %	18,8 %
3 (6 minutos)	78,9 %	25,1 %	23,4 %	18,6 %
4 (8 minutos)	69,7 %	22,2 %	21,0 %	16,8 %
0 (10 minutos)	68,3 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %

Como se muestra en la Tabla 14, los datos sugieren que hay una ligera mejora en el lixiviado con cada ciclo posterior. Sin embargo, estos valores de % de lixiviado fueron mucho mayores que los valores de lixiviado obtenidos de las microc3psulas de alta estabilidad que se curaron durante 10 minutos a 135 3C sin ciclos.

10 **EJEMPLO 13**

Lixiviado de fragancia de las microc3psulas de alta estabilidad preparadas en la base de antitranspirante y desodorante de aplicador de bola giratoria

(no seg3n la invenci3n)

15 Este ejemplo ilustra el beneficio de microc3psulas de alta estabilidad en los productos de consumo que se dejan puestos, espec3ficamente en una base de aplicador de bola giratoria de antitranspirante/desodorante, donde se us3 una fragancia comercial IFF para la encapsulaci3n. Las microc3psulas de alta estabilidad preparadas seg3n el Ejemplo 1 se curaron a 90 3C y 120 3C durante 1 hora y se incorporaron en una base de aplicador de bola giratoria de antitranspirante/desodorante que comprende aproximadamente 5 % de tensioactivos ani3nicos y aproximadamente 15 % de sal de aluminio. La base que contiene estas microc3psulas se envejeci3 entonces a 20 45 3C durante 5 d3as. Las muestras se tomaron inmediatamente despu3s de que las c3psulas se incorporaran en la base del producto (tiempo 0), 1 d3a y 5 d3as, seguido por la extracci3n con hexano y an3lisis de GC para determinar el % de lixiviado de la fragancia encapsulada de las microc3psulas.

Tabla 15

Temperatura de curado (3C)	% de lixiviado de fragancia en el tiempo 0	% de lixiviado de fragancia en el d3a 1	% de lixiviado de fragancia en 5 d3as
90	9,2 %	14,3 %	25,9 %
120	5,0 %	5,0 %	5,1 %

Los datos en la Tabla 15 muestran que el lixiviado de la fragancia para las microcápsulas curadas a 90 °C aumenta con el tiempo, mientras que para las microcápsulas curadas a 120 °C el lixiviado casi se detuvo a aproximadamente el 5,0 % y permaneció constante a través del tiempo.

EJEMPLO 14

5 **Lixiviado de fragancia de las microcápsulas de alta estabilidad con red de pared modificada en el acondicionador de telas**

(no según la invención)

10 Este ejemplo ilustra el beneficio de la red de reticulación modificada cambiando la relación molar de copolímero de melamina-formaldehído:acrilamida-ácido acrílico en microcápsulas de alta estabilidad. Las microcápsulas que usan la mitad (0,5X) de resina de melamina-formaldehído metilado preparada según el Ejemplo 1 se curaron a 120 °C durante 10 minutos y 60 minutos, respectivamente, donde se usó el aceite de fragancia del Ejemplo A. Las microcápsulas tanto de la referencia hecha de 1,0X de melamina-formaldehído como las elaboradas de 0,5X de melamina-formaldehído se incorporaron en un acondicionador de telas modelo que contenía aproximadamente 13 % en peso de tensioactivos cuaternarios catiónicos como se describió en el Ejemplo 2. Las muestras de
15 acondicionador de telas que contenían microcápsulas se almacenaron a 37 °C durante 4 semanas y 8 semanas antes de uso para la evaluación del rendimiento sensorial como se describe en el Ejemplo 3. Solo se informaron intensidades sensoriales después de la frotación en la Tabla 16.

Tabla 16

melamina-formaldehído en la red reticulada	Calificación de intensidad de 4 semanas, cápsulas curadas 10 minutos	Calificación de intensidad de 4 semanas, cápsulas curadas 60 minutos	Calificación de intensidad de 8 semanas, cápsulas curadas 10 minutos	Calificación de intensidad de 8 semanas, cápsulas curadas 60 minutos
1,0X (referencia)	12,7	15,8	8,3	9,9
0,5X	14,9	16,6	9,6	15,7

20 Los datos en la Tabla 16 revelan que las microcápsulas de alta estabilidad menos reticuladas que usan 0,5X de melamina-formaldehído metilado rindieron mejor que las microcápsulas más reticuladas, tanto en las pruebas de rendimiento sensorial de 4 semanas como de 8 semanas. Los datos también refuerzan además que un tiempo de curado más largo de 60 minutos es más preferible que un tiempo de curado más corto de 10 minutos para microcápsulas de alta estabilidad con respecto a su rendimiento sensorial en un acondicionador de aclarado tras ser
25 envejecido.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de un producto de microcápsula de alta estabilidad que comprende curar a una temperatura superior a 90 °C una red reticulada de polímeros que contienen un material activo que es una fragancia para proporcionar un producto de microcápsula que es capaz de retener la fragancia en los productos de consumo, comprendiendo los productos de consumo tensioactivos, alcoholes, siliconas volátiles y mezclas de los mismos, comprendiendo el proceso las etapas de:
- hacer reaccionar polímeros para formar dicha red reticulada de polímeros;
 - mezclar dicho material activo y un aditivo funcional opcional con la mezcla de reactantes;
 - encapsular el material activo con la red reticulada de polímeros para formar un material encapsulado de polímero;
 - curar el material encapsulado de polímero a una temperatura superior a 90 °C para proporcionar un producto de microcápsula de alta estabilidad,
- en el que el perfil de calentamiento a la temperatura de curado objetivo de la red reticulada de polímeros que contienen el material activo es lineal con una velocidad de calentamiento de al menos 2,0 °C al minuto, durante un periodo de tiempo inferior a sesenta minutos, y en el que dicha red reticulada de polímeros que contienen dicho material activo se cura durante un periodo de tiempo más largo de 1 hora.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el producto de consumo comprende tensioactivos.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la red reticulada de polímeros que contienen un material activo se cura durante más de 2 horas.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la red reticulada de polímeros que contienen un material activo se cura a una temperatura superior a 110 °C.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la red reticulada de polímeros que contienen un material activo se cura a una temperatura superior a 120 °C.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el perfil de calentamiento a la temperatura de curado objetivo de la red reticulada de polímeros que contienen el material activo es lineal con una velocidad de calentamiento de al menos 5,0 °C al minuto durante un periodo de tiempo inferior a sesenta minutos.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el material activo es un líquido proporcionándose así un núcleo de líquido al producto de microcápsula.
8. El proceso de la reivindicación 6, en el que el perfil de calentamiento a la temperatura de curado objetivo de la red reticulada de polímeros que contienen el material activo es lineal con una velocidad de calentamiento de al menos 5,0 °C al minuto durante un periodo de tiempo inferior a treinta minutos.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que los componentes de fragancia tienen un clogP inferior a 4,0.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la fragancia tiene un clog P inferior a 3,0.
11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el producto de microcápsula se recubre además por un polímero catiónico.
12. El proceso de la reivindicación 9, 10 u 11, en el que el producto de microcápsula retiene más del 40 % de la fragancia después de un periodo de cuatro semanas en productos de consumo que contienen tensioactivo.
13. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polímero de encapsulación está seleccionado de un polímero de vinilo, un polímero de acrilato, melamina-formaldehído, urea-formaldehído, polímero que contiene amina, polímero generador de amina, aminoplastos, y mezclas de los mismos.
14. El proceso de la reivindicación 11, en el que el polímero catiónico está seleccionado de polisacáridos, almidón catiónicamente modificado y guar catiónicamente modificado, polisiloxanos, haluros de polidialildimetilamonio, copolímeros de cloruro de polidialildimetilamonio y vinilpirrolidona, acrilamidas, imidazoles, haluros de imidazolinio, haluros de imidazolio y mezclas.
15. El proceso de la reivindicación 14, en el que el polímero catiónico está seleccionado de un almidón catiónicamente modificado, guar catiónicamente modificado y mezclas de los mismos.
16. El proceso de la reivindicación 1, en el que el producto de microcápsula se proporciona en forma de un producto de consumo que comprende dicho producto de microcápsula.