

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 560**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/02** (2006.01)

**B01J 13/14** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/EP2014/078324**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14812577 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 3083029**

54 Título: **Microcápsulas híbridas**

30 Prioridad:

**19.12.2013 EP 13198298**

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

**07.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WU, YONGTAO y  
OUALI, LAHOSSINE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 653 560 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Microcápsulas híbridas

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de microcápsulas orgánicas-inorgánicas, también llamadas microcápsulas "híbridas" con un núcleo de olor o fragancia y una envolvente híbrida compuesta por al menos dos tipos de partículas inorgánicas que están reticuladas. Las microcápsulas obtenidas por dicho procedimiento también son un objeto de la invención. Las composiciones perfumantes y productos de consumo que comprenden las cápsulas, en particular, productos de consumo perfumados en la forma de cuidado en el hogar o productos de cuidado personal, son también parte de la invención.

**Antecedentes de la invención**

10 Uno de los problemas que enfrenta la industria de la perfumería se encuentra en la pérdida relativamente rápida de beneficio olfativo proporcionado por compuestos odoríferos debido a su volatilidad, en particular los de "notas altas". Con el fin de adaptar las velocidades de liberación de los volátiles, se necesitan sistemas de administración volátiles, tales como microcápsulas que contienen un perfume, para proteger y después liberar la carga útil de núcleo cuando se activa. Un requerimiento clave de la industria con respecto a estos sistemas es perdurar la suspensión en bases complejas sin disociar o degradar físicamente. Por ejemplo, productos de limpieza personal y doméstico con fragancias que contienen altos niveles de detergentes tensioactivos agresivos son muy difíciles para la estabilidad de microcápsulas.

15 Las microcápsulas de aminoplástico formadas de una resina de melamina-formaldehído se han utilizado en gran medida para encapsular agentes activos hidrófobos, así protegiendo dichos principios activos y proporcionando su liberación controlada. Sin embargo, las cápsulas tales como aminoplásticas padecen problemas de estabilidad cuando se utilizan en productos de consumo que comprenden tensioactivos, tales como productos de consumo de perfumería, especialmente después de un almacenamiento prolongado a temperaturas elevadas. En tales productos, a pesar de que la pared de la cápsula se mantiene intacta, el activo encapsulado tiende a gotear fuera de la cápsula por difusión a través de la pared debido a la presencia de tensioactivos que son capaces de solubilizar el principio activo encapsulado en la base de producto. El fenómeno de fuga reduce la eficiencia de las cápsulas para proteger el activo y proporcionar su liberación controlada.

20 Se ha descrito una diversidad de estrategias para mejorar la estabilidad de microcápsulas a base de núcleo de aceite. La reticulación de las paredes de la cápsula, con grupos químicos tales como poli(aminas) y poli(isocianatos), se ha descrito como una forma de mejorar la estabilidad de las microcápsulas. El documento WO2011/154893 describe por ejemplo un procedimiento para la preparación de microcápsulas de poliurea usando una combinación de poliisocianatos aromáticos y alifáticos en concentraciones relativas específicas.

25 La estabilización de las interfaces de aceite/agua con partículas inorgánicas se ha descrito en las llamadas emulsiones de Pickering. En este contexto, se conoce la funcionalización de partículas inorgánicas para permitir su reticulación. Por ejemplo, emulsiones de Pickering reticuladas de una fase acuosa exterior con polielectrolitos que proporcionan interacciones electrostáticas que han sido el objeto de las descripciones anteriores (Li Jian et al., in Langmuir (2010), 26 (19), 15554-15560). Sin embargo, tales sistemas son muy propensos a disociarse en una base de tensioactivo o en etanol con el tiempo puesto que las interacciones electrostáticas son insuficientes para promover la estabilidad. La reticulación covalente también se ha descrito en relación a la emulsión de Pickering en la preparación de coloidosomas. En particular, el uso de diisocianatos como reticuladores se ha descrito en publicaciones científicas. El documento WO2009/063257 describe también el uso de poliisocianatos como reticuladores posibles para las partículas inorgánicas de superficie modificada con el fin de preparar microcápsulas con un mayor nivel de protección contra la luz ultravioleta de los contenidos. Estos productos están previstos típicamente para aplicaciones de agroquímicos. Este tipo de sistema no es apropiado para la encapsulación de perfume. De hecho, con el fin de mantener una buena morfología y permeabilidad de las microcápsulas, se necesita un exceso de partículas inorgánicas de superficie modificada. Otro problema es que estas microcápsulas muestran poco margen para el ajuste del tamaño. Además, la cantidad de las partículas adsorbidas en la interfaz de aceite-agua se limita a que afecta las propiedades de las membranas de la cápsula.

30 Por lo tanto, existe una necesidad de un sistema mejorado que sería flexible en términos de ajuste de tamaño de partícula, y que permitiría un mejor control de la cantidad de partículas adsorbidas con el fin de mejorar las propiedades tales como la permeabilidad del sistema y/o sus propiedades mecánicas.

**Sumario de la invención**

35 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una microcápsula orgánica-inorgánica que comprende las etapas de:

55 1) suspender en agua un primer tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad amina y un segundo tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad hidroxilo, para formar una fase acuosa;

- 2) suspender al menos un poliisocianato en un perfume o aceite con aroma para formar una fase oleaginoso;
- 3) añadir la fase oleaginoso a la fase acuosa y mezclarlas para formar una emulsión de Pickering en condiciones de aceite en agua que permitan la reacción interfacial entre al menos un poliisocianato y los grupos funcionales sobre las partículas inorgánicas para formar una microcápsula inorgánica-orgánica.

5 En un segundo aspecto, la invención se refiere a una microcápsula que puede obtenerse por tal procedimiento así como composiciones perfumantes y artículos perfumados que los contienen.

En un último aspecto, la invención se refiere al uso de partículas inorgánicas de dos tipos en términos de funcionalidades, para la estabilización de una emulsión de Pickering además sometida a una reacción de polimerización interfacial.

#### 10 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1: es una representación esquemática de la formación de una emulsión de Pickering cuando se usa una mezcla de partículas de hidroxil-SiO<sub>2</sub> (denominado OH-SiO<sub>2</sub>) y partículas de amino-SiO<sub>2</sub> (denominado NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) para estabilizar la fase oleaginoso.

15 Figura 2: muestra micrografías de microscopio electrónico de barrido (MEB) que ilustran la adsorción de SiO<sub>2</sub> en la interfaz de aceite/agua cuando se utiliza el 100 % de NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, respectivamente, el 50 % de NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> + 50 % de OH-SiO<sub>2</sub>.

Figura 3: representa el tamaño de una microcápsula como una función del porcentaje de OH-SiO<sub>2</sub> en una mezcla de partículas.

20 Figura 4: representa el porcentaje de SiO<sub>2</sub> en la membrana de una cápsula como una función del porcentaje de OH-SiO<sub>2</sub> en la mezcla de partículas.

Figura 5: representa los resultados de estabilidad en una aplicación de gel de ducha cuando se compara con un sistema con un solo tipo de partículas, en comparación con un sistema con una mezcla de dos tipos de partículas.

25 Figura 6: representa la intensidad percibida de un perfume medida en una prueba de panel en comparación con microcápsulas híbridas preparadas con 100 % de NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> frente a microcápsulas híbridas preparadas con 50 % de NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> + 50 % de OH-SiO<sub>2</sub>.

#### **Descripción detallada de la invención**

A menos que se indique lo contrario, los porcentajes (%) están previstos para designar el porcentaje en peso de una composición.

30 Por "partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad amina", se entiende que cada partícula se ha funcionalizado de modo que comprenda al menos un resto amina tal como NH<sub>2</sub>.

Por "partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad de hidroxilo", se entiende que cada partícula se ha funcionalizado de modo que comprenda al menos un resto hidroxilo, tal como OH.

35 Por "perfume o aceite con aroma", se entiende un solo compuesto perfumante o aromatizante o una mezcla de varios compuestos perfumantes o aromatizantes.

Por "tamaño de partícula" se entiende un diámetro promedio de partículas basado en la distribución del tamaño medido por dispersión de luz dinámica (DLS) utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments Ltd., UK cuando las partículas se dispersan en una fase acuosa.

40 Por "tamaño de microcápsulas" se entiende que el diámetro promedio en volumen (D[4,3]) de las cápsulas pertinentes, la suspensión de cápsulas tal como se obtiene por dispersión de luz láser de una muestra diluida en un Malvern Mastersizer 3000.

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un sistema volátil para encapsular un agente activo, por ejemplo, un aceite de perfume, con una envolvente polimérica sólida. El sistema es flexible de manera que permite ajustar las propiedades de las cápsulas, en particular, sus propiedades de tamaño, morfología, permeabilidad, densidad y superficie. En particular, un primer objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la preparación de una microcápsula orgánica-inorgánica que comprende las etapas de:

- 1) suspender en agua un primer tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad amina y un segundo tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad hidroxilo, para formar una fase acuosa;
- 2) suspender al menos un poliisocianato en un perfume o aceite con aroma para formar una fase oleaginoso;
- 3) añadir la fase oleaginoso a la fase acuosa y mezclarlas para formar una emulsión de Pickering aceite en agua bajo condiciones que permitan la reacción interfacial entre al menos un poliisocianato y los grupos funcionales en las partículas inorgánicas para formar una microcápsula inorgánica-orgánica en una suspensión;
- 4) secar opcionalmente la suspensión de microcápsulas obtenida.

El procedimiento de la invención consiste en la formación de una emulsión de Pickering que se somete además a

una reacción interfacial que tiene lugar entre el poliisocianato en la fase oleaginoso y los grupos funcionales en la superficie de partículas inorgánicas que se adsorben en la interfaz oleaginoso/acuosa con el fin de bloquear las partículas inorgánicas en la interfaz oleaginoso/acuosa y formar la envoltura híbrida. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la emulsión de Pickering determina las propiedades de morfología y superficiales (tamaño, densidad, potencial zeta, rigidez) de la membrana, mientras que la reacción interfacial determina la permeabilidad de las cápsulas híbridas. La Figura 1 esquematiza la formación de una emulsión de Pickering cuando se utiliza una mezcla de un primer tipo de partículas y un segundo tipo de partículas. De acuerdo con una realización particular, las microcápsulas híbridas de acuerdo con la invención se preparan en ausencia de cualquier tensioactivo molecular.

En la primera etapa del procedimiento, las partículas inorgánicas mezcladas (primer tipo y segundo tipo) se dispersan en una fase acuosa con un pH preferentemente comprendido entre 2 y 8. Típicamente, esto se realiza mediante agitación ultrasónica. En un segundo paso, al menos un poliisocianato, se disuelve en un perfume o aceite con aroma para formar una fase oleaginoso, que se añade a continuación a la fase acuosa para formar una emulsión de Pickering. La emulsión de Pickering de aceite en agua se hace por ejemplo mediante el uso de dispersor mecánico de alta velocidad o dispersores de ultrasonido a temperatura ambiente. Una vez formada la emulsión de Pickering, el valor de pH se ajusta preferentemente a un valor por encima de 8,5 y preferentemente no superior a 11. La reacción interfacial puede llevarse a cabo típicamente a una temperatura entre 50 °C y 80 °C con agitación durante 2 a 40 horas para completar la reacción y formar microcápsulas inorgánicas-orgánicas en forma de una suspensión.

De acuerdo con una realización particular, la concentración de la fase oleaginoso está comprendida entre 5 % y 60 %, preferentemente entre 20 % y 40 % de la emulsión de Pickering.

De acuerdo con una realización particular, el procedimiento de la invención comprende la adición de una poliamina o un poliol en la fase acuosa durante el procedimiento de reacción. Esta etapa adicional permite la formación de una envoltura orgánica-inorgánica más compacta. Los ejemplos de poliamina apropiados incluyen guanidina, sales de guanidina, guanazol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, hexametildiamina, putrescina, cadaverina, espermidina, espermina, polialilamina, polietilendiamina, polieteraminas y polivinilamina. Los ejemplos de poliol adecuados incluyen etilenglicol, glicerol, sacarosa, pentaeritrol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, dietilenglicol y polietilenglicol.

De acuerdo con una realización particular, la superficie de las microcápsulas híbridas obtenidas por el procedimiento de la invención puede modificarse con una etapa adicional. Los monómeros o polímeros apropiados para modificación de la superficie se seleccionan de compuestos que pueden formar enlace químico entre el monómero o polímero y las microcápsulas y que puede mejorar la compatibilidad entre las microcápsulas y un sustrato diana. Los ejemplos típicos de estos compuestos incluyen amina, aminas cuaternarias, dopamina, éteres de glicidilo, polioles, fenoles, aminoácidos, sacáridos e isocianatos hidrófilos. De acuerdo con esta realización, las microcápsulas obtenidas por el procedimiento descrito anteriormente se dispersan además en una solución de monómero o polímero mencionado anteriormente. Esta modificación de la superficie puede llevarse a cabo bajo condiciones suaves, opcionalmente en la presencia de un catalizador.

De acuerdo con una realización particular, la suspensión de cápsulas obtenida por cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente además se puede secar. Cualquier procedimiento de secado conocido por una persona experimentada en la técnica puede ser utilizado; en particular, la suspensión puede ser secada por pulverización preferentemente en la presencia de un material vehículo polimérico tal como acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, dextrinas, almidón natural o modificado, gomas vegetales, pectinas, xantanos, alginatos, carrageninas o derivados de celulosa para proporcionar microcápsulas en una forma de polvo.

Las cápsulas obtenibles por el procedimiento descrito anteriormente son también un objeto de la invención.

La morfología de las microcápsulas de la invención puede variar de una envoltura de núcleo a un tipo de matriz. De acuerdo con una realización, es del tipo de núcleo-envoltura. En este caso, las microcápsulas comprenden un núcleo de perfume hidrófobo o aceite con aroma y una envoltura que comprende un primer tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad amina y un segundo tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad hidroxilo, las partículas son selectivamente transversales con un poliisocianato. Las microcápsulas se definen como "orgánicas-inorgánicas" o "híbridas" con referencia a la naturaleza de la envoltura que se compone de al menos dos tipos de partículas inorgánicas utilizadas para estabilizar una emulsión de Pickering sometida adicionalmente a polimerización interfacial con al menos un poliisocianato. El primer tipo de estas partículas consiste en partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad amina, denominada en el presente documento "Tipo 1", y el segundo tipo consiste en partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad hidroxilo, denominada en el presente documento "Tipo 2". Sorprendentemente, se ha encontrado que usando una mezcla de estos dos tipos de partículas inorgánicas están mejorando enormemente las microcápsulas obtenidas a través de un posible ajuste de sus propiedades en comparación con las microcápsulas en donde se utilizó un solo tipo de partículas por ejemplo, con funcionalidad amina. De hecho, mientras que la última muestra poco margen para el ajuste de tamaño, pero también partículas funcionalizadas adsorbidas limitadas en la interfaz aceite-agua, que afecta inherentemente las propiedades de la membrana de la cápsula, las microcápsulas que se pueden obtener por un procedimiento de acuerdo con la invención permiten una mejor adsorción de partículas en la interfaz aceite-agua. La figura 2 muestra

a este respecto una comparación entre un sistema con un solo tipo de partículas y uno con una mezcla de dos tipos de partículas. Las imágenes demuestran que el uso de una mezcla permite proporcionar una membrana más compacta. La carga mejorada de partículas en las cápsulas y en la membrana aumenta la densidad de las cápsulas en comparación con el arte previo que tiene también un beneficio en términos de suspensión de la suspensión de cápsulas en una formulación líquida. Además, el tamaño de las cápsulas de acuerdo con la invención es ajustable, así como el contenido de partículas en la membrana del sistema de suministro. Además, las microcápsulas híbridas de la invención probaron permitir una sintonización de sus propiedades superficiales como una función de la proporción entre los dos tipos de partículas inorgánicas, que da además oportunidades para la modificación de superficie mediante el uso de diferentes polímeros para mejorar además el rendimiento de los sistemas híbridos, en aplicaciones tales como productos de consumo perfumados. También se ha observado que en términos de la deposición sobre las superficies, las cápsulas de la invención funcionan muy bien y mejor que las cápsulas del arte previo tales como cápsulas a base de poliurea funcionalizadas con polímeros catiónicos.

Las partículas inorgánicas apropiadas para el procedimiento de la presente invención incluyen sílice, silicatos, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de hierro, mica, arcillas, caolín, montmorillonita, laponita, bentonita, perlita, dolomita, diatomita, vermiculita, hectorita, gibbsita, illita, caolinita, aluminosilicatos, yeso, bauxita, magnesita, talco, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, fosfato de calcio y tierra de diatomeas. Preferentemente, se utilizan partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en óxidos de grado cosmético tales como dióxido de silicio, dióxido de titanio y óxido de zinc. Más preferentemente se usa sílice.

De acuerdo con una realización, el primer tipo de partículas inorgánicas y el segundo tipo o partículas inorgánicas consisten en el mismo material. Por ejemplo, en el caso de sílice, la mezcla consiste en la combinación de  $\text{OH-SiO}_2$  con  $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ . De acuerdo con otra realización, el primer tipo de partículas inorgánicas y el segundo tipo de partículas inorgánicas se componen de diferentes materiales inorgánicos. Preferentemente, la mezcla consiste en dióxido de silicio con un segundo tipo de partículas seleccionadas del grupo que consiste en carbonato de calcio, fosfato de calcio, dióxido de titanio y arcilla.

El tamaño de las partículas está típicamente comprendido entre 10 y 6000 nm, preferentemente entre 100 y 1000 nm, más preferentemente entre 100 y 500 nm.

De acuerdo con una realización preferida, las partículas inorgánicas de tipo 1 y tipo 2 tienen diferentes tamaños de partícula. Por diferente tamaño de partículas se quiere decir que los tamaños de partículas difieren en más del 20 %. De acuerdo con otra realización, las partículas inorgánicas de tipo 1 y tipo 2 tienen tamaños similares, es decir tamaños del mismo orden de magnitud. Lo que se considera como mismo orden de magnitud en el marco de la invención es diferente en menos del 20 %.

La proporción usada en la preparación de las microcápsulas de la invención entre Tipo 1 y Tipo 2 de partículas inorgánicas está jugando un papel en las propiedades del producto obtenido. Más particularmente, cambiando la proporción, la adsorción de partículas inorgánicas en la interfaz aceite/agua puede ser controlada. De acuerdo con la invención, la proporción entre el tipo 1 y tipo 2 de las partículas inorgánicas está comprendida preferentemente entre 0,95 y 0,05, más preferentemente entre 0,7 y 0,3. Las figuras 3 y 4 ilustran el impacto de la presencia de un segundo tipo de partículas en diferentes proporciones, en el tamaño de la cápsula (Figura 3) y en el porcentaje de partículas inorgánicas en la membrana de la cápsula (Figura 4). Esto demuestra la capacidad del sistema para ajustarse y optimizarse en función de las necesidades.

Preferentemente, la cantidad total de partículas inorgánicas presentes en la fase acuosa está comprendida entre 0,1 y 20 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 5,0 % en peso.

Los poliisocianatos apropiados usados de acuerdo con la invención incluyen poliisocianato aromático, poliisocianato alifático y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización, el poliisocianato es un poliisocianato aromático. La frase "poliisocianato aromático" se entiende aquí como que abarca cualquier poliisocianato que comprende un resto aromático. Preferentemente, comprende un resto fenilo, un toluilo, un xililo, un naftilo o un difenilo, más preferentemente un resto toluilo o un xililo. Los poliisocianatos aromáticos preferidos son biurets y poliisocianuratos, más preferentemente comprenden uno de los restos aromáticos específicos citados anteriormente. Más preferentemente, el poliisocianato aromático es un poliisocianurato de diisocianato de tolueno (disponible en el mercado de Bayer bajo el nombre comercial Desmodur<sup>®</sup> RC), un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de tolueno (disponible en el mercado de Bayer bajo el nombre comercial Desmodur<sup>®</sup> L75), un aducto trimetilolpropano de diisocianato de xilileno (disponible en el mercado de Mitsui Chemicals bajo el nombre comercial Takenate<sup>®</sup> D-110N). En una realización más preferida, el poliisocianato aromático es un aducto trimetilolpropano de diisocianato de xilileno.

De acuerdo con otra realización, el poliisocianato es un poliisocianato alifático. El término "poliisocianato alifático" se define como un poliisocianato que no comprende ningún resto aromático. Los poliisocianatos alifáticos preferidos son un trímero de diisocianato de hexametileno, un trímero de diisocianato de isoforona, un aducto trimetilolpropano de diisocianato de hexametileno (disponible de Mitsui Chemicals) o un biuret de diisocianato de hexametileno (disponible en el mercado de Bayer bajo el nombre comercial Desmodur<sup>®</sup> N 100), entre los que se prefiere aún más

un biuret de diisocianato de hexametileno.

De acuerdo con otra realización, al menos un poliisocianato está en la forma de una mezcla de al menos un poliisocianato alifático y de al menos un poliisocianato aromático, ambos comprenden al menos dos o tres grupos funcionales de isocianato, tal como una mezcla de un biuret de diisocianato de hexametileno con un aducto trimetilolpropano de diisocianato de xilileno, una mezcla de un biuret de diisocianato de hexametileno con un poliisocianurato de diisocianato de tolueno y una mezcla de un biuret de diisocianato de hexametileno con un aducto trimetilolpropano de diisocianato de tolueno. Lo más preferentemente, es una mezcla de un biuret de diisocianato de hexametileno con un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de xilileno.

Preferentemente, el al menos un poliisocianato es hidrófobo.

10 Preferentemente, al menos un poliisocianato está presente en una cantidad comprendida entre 0,1 % en peso y 20 % en peso de la fase oleaginoso.

Las microcápsulas híbridas de la invención pueden encapsular un perfume o aceite con aroma. Preferentemente, el perfume o aceite con aroma está presente en una cantidad que se encuentra en el intervalo de 5 % a 60 % en peso de la suspensión de microcápsulas. Haciendo referencia a la suspensión de microcápsulas o suspensión de microcápsulas en el contexto de la invención es equivalente y se refiere a la suspensión de microcápsulas en agua. Ventajosamente, los aceites que se pueden encapsular con éxito a través del procedimiento de la invención tienen una amplia gama de hidrofobicidades y volatilidades. También vale la pena mencionar que por "aceite perfumante" se entiende aquí un compuesto o una mezcla de compuestos, que se utiliza en una preparación o una composición perfumante para impartir un efecto hedónico. En otras palabras tales compuestos, son considerados como perfumantes, debe ser reconocido por una persona experimentada en la técnica como capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no solo como que tiene un olor. El aceite de perfume puede ser un ingrediente perfumante solo o una mezcla de ingredientes en la forma de una composición perfumante. Cualquier ingrediente o composición perfumante pueden ser utilizados. Típicamente, el aceite de perfume comprende al menos un ingrediente con un log P por encima de 1 puede ser utilizado en la presente invención. Por otro lado, aceites aromatizantes, es decir, uno o varios ingredientes capaces de impartir o modificar el olor de una composición o productos también son aceites apropiados para ser encapsulados por el procedimiento de la invención. Los ejemplos específicos de tales ingredientes perfumantes o aromatizantes pueden ser encontrados en la bibliografía de referencia, por ejemplo, en *Perfume and Flavour Chemicals*, 1969 (y ediciones posteriores), por S. Arctander, Montclair NJ (EE.UU), así como en las numerosas patentes y otra bibliografía relacionada con la industria del perfume y sabor. Ellos son bien conocidos por la persona experimentada en la técnica de perfumar o aromatizar productos de consumo, es decir, o impartir un olor agradable o un sabor a un producto de consumo.

En el caso de ingredientes perfumantes, pueden disolverse en un disolvente de uso actual en la industria del perfume. Los ejemplos de tales disolventes son ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, Abalyn®, benzoato de bencilo, citrato de etilo, limoneno u otros terpenos, o isoparafinas.

35 Otro objeto de la presente invención es una composición perfumante que comprende:

- (i) microcápsulas de perfume como se definió anteriormente;
- (ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería, un co-ingrediente de perfumería y mezclas de los mismos;
- (iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

40 Como vehículo de perfumería líquido pueden citarse, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensioactivo, o un disolvente usado comúnmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes usados comúnmente en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos no limitantes disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más comúnmente utilizados. Para las composiciones que comprenden ambos un vehículo de perfumería y un co-ingrediente de perfumería, otros vehículos de perfumería apropiados que los anteriormente especificados, también pueden ser etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas bajo la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o glicol éteres y glicol éter ésteres tales como los conocidos bajo la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

50 Por "co-ingrediente de perfumería" se entiende aquí un compuesto, que se utiliza en una preparación perfumante o una composición para impartir un efecto hedónico y que no es una microcápsula tal como se definió anteriormente. En otras palabras tal co-ingrediente, que se considera como que es un perfumante, debe ser reconocido por una persona experimentada en la técnica como capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no solo como que tiene un olor.

55 La naturaleza y tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la composición perfumante no garantizan una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experimentada en la técnica es capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación prevista y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases

químicas tan variadas como compuestos de alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurosos y aceites esenciales, y co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes están en cualquier caso enumerados en textos de referencia tales como el libro por S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, Nueva Jersey, USA, o sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, así como en la bibliografía de patentes abundante en el campo de la perfumería. También se entiende que los co-ingredientes pueden ser también compuestos conocidos por liberar de manera controlada varios tipos de compuestos perfumantes.

Por "adyuvante de perfumería" queremos decir aquí un ingrediente capaz de impartir un beneficio añadido adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante comúnmente usado en bases de perfumería no puede ser exhaustiva, pero tiene que ser mencionado que los ingredientes son bien conocidos para una persona experimentada en la técnica.

Preferentemente, la composición perfumante de acuerdo con la invención comprende entre el 0,1 y 30 % en peso de microcápsulas como se definió anteriormente.

Las microcápsulas de la invención se pueden usar ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional. En consecuencia, otro objeto de la presente invención está representado por un producto de consumo perfumado que comprende como un ingrediente perfumante, las microcápsulas definidas anteriormente o una composición perfumante tal como se definió anteriormente.

Por lo tanto, las microcápsulas de la invención pueden añadirse como tal o como parte de una composición perfumante de una invención en un producto de consumo perfumante.

Para fines de claridad, debe ser mencionado que, por "productos de consumo perfumantes" se entiende un producto de consumo que se espera que libere al menos un efecto perfumante agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, pelo, textil, o superficie de la casa). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención es un producto de consumo perfumante que comprende una formulación funcional, así como agentes beneficiosos opcionalmente adicionales, que corresponde al producto de consumo deseado, por ejemplo, un detergente o un ambientador, y una cantidad eficaz olfativa de al menos un compuesto de una invención.

La naturaleza y el tipo de componentes del producto de consumo de perfumería no garantizan una descripción más detallada aquí, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experimentada en la técnica es capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado del producto. Las formulaciones de los productos de consumo en las que las microcápsulas de la invención se pueden incorporar se pueden encontrar en la abundante bibliografía en relación con los productos. Estas formulaciones no garantizan una descripción detallada aquí que en cualquier caso no sería exhaustiva. La persona experimentada en la técnica de la formulación de tales productos de consumo es perfectamente capaz de seleccionar los componentes apropiados sobre la base de su conocimiento general y de la bibliografía disponible.

En particular, los ejemplos de tales formulaciones pueden encontrarse en las patentes y solicitudes de patente relativas a los productos, por ejemplo en WO2008/016684, US2007/0202063, WO2007/062833, WO2007/062733, WO2005/054422, EP1741775, GB2432843, GB2432850, GB2432851, GB2432852, WO 9850011, WO2013174615 o WO2012084904.

Los ejemplos no limitantes de productos de consumo de perfumería apropiados puede ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después del afeitado; un producto de cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, un agua de planchado, un papel, o un blanqueador; un producto de cuidado del cuerpo, tal como un producto de cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, acondicionador del cabello, una preparación de colorante o un spray para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema de desvanecimiento, loción corporal o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, espuma de ducha o baño, gel de baño, aceite o gel, sales de baño, o un producto de higiene); un producto de cuidado del aire, tal como un ambientador o un ambientador en polvo "listo para usar"; o un producto de cuidado en el hogar, tal como detergentes líquidos, productos de limpieza multiusos, suavizantes y refrescantes de tejidos, aguas para planchado y detergentes y suavizante. Como detergentes incluimos aquí productos tales como composiciones detergentes o productos de limpieza para el lavado o para la limpieza de diversas superficies, por ejemplo, previstos para el tratamiento de textiles o de superficies duras (suelos, azulejos, suelos de piedra, etc.).

Preferentemente, el producto de consumo comprende desde 0,1 hasta 15 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 5 % en peso de las microcápsulas de la presente invención, estos porcentajes definidos en peso con relación al peso total del producto de consumo. Por supuesto, las concentraciones superiores pueden estar adaptadas en función del efecto olfativo deseado en cada producto.

Las cápsulas de la invención han demostrado ser particularmente ventajosas y estables en productos de consumo que contienen una cantidad significativa de tensioactivo y, más particularmente, que demostraron una estabilidad

mejorada en comparación con cápsulas en las que se utiliza un solo tipo de partículas.

La invención se describirá ahora adicionalmente por medio de ejemplos. Se apreciará que la invención como se reivindica no pretende limitarse en modo alguno por estos ejemplos.

## Ejemplos

### 5 Ejemplo 1

#### Preparación de microcápsulas híbridas con una mezcla de partículas de SiO<sub>2</sub>

10 En la primera etapa, partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de hidroxilo-SiO<sub>2</sub> se dispersan en solución tamponadora de pH 7 utilizando sonda de ultrasonidos. A continuación, la fase de aceite con el agente de reticulación se mezcla con la fase acuosa. La emulsión de Pickering se hace mediante el uso de un homogeneizador, Ultra Turrax, IKA T25, a 24000 rpm durante 5 min. Cuando se forma la emulsión de Pickering estable, el pH se ajusta a 9,5 mediante una solución acuosa de NaOH al 5 %. La formulación se describe en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1 - Formulación de preparación de microcápsulas híbridas

Ingrediente	Masa/g
Partículas de amino-SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	0,2625
Partículas de Hidroxil-SiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	0,2625
Solución tamponadora Ph <sup>3)</sup>	34,475
Desmodur® N 100 <sup>4)</sup>	0,625
Takecate® D-110 N <sup>5)</sup>	0,24
Aceite de perfume <sup>6)</sup>	14,135

<sup>1)</sup> partículas de óxido de silicio modificadas con un grupo amino, origen: Skyspring Nanomateriales, Inc.

<sup>2)</sup> Sílice pirogénica HDK® N20, origen: Wacker Chemie AG.

<sup>3)</sup> fosfato de hidrógeno disódico y solución tamponadora de fosfato de dihidrógeno de potasio (pH 7.0)

<sup>4)</sup> Biuret de diisocianato de hexametileno, origen: Bayer

<sup>5)</sup> Aducto trimetilolpropano de diisocianato de xilileno, origen: Mitsui

<sup>6)</sup> Mezcla de una masa igual de Salicynile [(2Z)-2-FENIL-2- HEXENONITRIL], Cyclosal [(+)-3-(4-ISOPROPILFENIL)-2-METILPROPANAL], Ramascone [(+)-2,2-DIMETIL-6-METILENO-1-CICLOHEXANOCARBOXALATO], Verdox™ (nombre comercial de IFF) [mezcla de ACETATO DE (+)-CIS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE (+)-TRANS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO] y Dorisyl [mezcla de ACETATO DE TRANS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE CIS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO]

15 En la segunda etapa, la reacción interfacial se lleva a cabo a 70 °C con agitación. Después de 10 minutos, se añadieron 3 ml de solución de carbonato de guanidina al 5,2 % (de Acros Organics) en el sistema de reacción gota a gota durante 10 min. A continuación, la reacción se lleva a cabo a 70 °C durante otras 3 h con agitación. El valor del pH se mantiene por encima de 8,5 durante la reacción. Las microcápsulas obtenidas se presentan en forma de una suspensión (suspensión en agua).

### Ejemplo 2

20 Ejemplo comparativo entre cápsulas de acuerdo con la invención y cápsulas preparadas con un solo tipo de partículas (partículas amino-SiO<sub>2</sub>).

*Procedimiento de medición para la carga de partículas en la cápsula o en la membrana (el mismo para todos los ejemplos):*

25 Los experimentos se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (TGA/DSC 1, Mettler-Toledo) equipado con una microbalanza que tiene una precisión de 1 µg.

30 La suspensión de microcápsulas se centrifugó 3 veces para eliminar las partículas de SiO<sub>2</sub> dispersadas libres en fase acuosa, y luego la muestra de microcápsulas se introduce en un crisol de óxido de aluminio y el cambio de masa se monitoriza a temperatura controlada con un flujo constante de nitrógeno de 20 ml/min. La medición comienza a 25 °C y la temperatura se aumentó a 80 °C a una velocidad de 10 °C/min (mantener a 80 °C durante 120 minutos), después la temperatura se aumenta a 700 °C a una velocidad de 10 °C/min (mantener a 700 °C durante 120 minutos). La carga de partículas en la cápsula o en la membrana se calcula de acuerdo a la curva de TGA.

#### *Preparación de cápsulas híbridas de referencia con partículas de amino-SiO<sub>2</sub>*

35 En la primera etapa, las partículas de amino-SiO<sub>2</sub> se dispersan en solución tamponadora de pH 7 utilizando sonda de ultrasonidos. A continuación, la fase oleaginoso con el agente de reticulación se mezcla con la fase acuosa. La

emulsión de Pickering se hace mediante el uso de un homogeneizador, Ultra Turrax, IKA T25, a 24 000 rpm durante 5 min. Cuando se forma la emulsión de Pickering estable, el pH se ajusta a 9,5 mediante una solución NaOHac al 5 %. La formulación se describe en la Tabla a continuación.

Tabla 2- Formulación de preparación de microcápsulas híbridas

Ingrediente	Masa/g
Partículas de amino-SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	0,525
Solución tamponadora Ph7 <sup>3)</sup>	34,475
Desmodur® N 100 <sup>4)</sup>	0,625
Takenate® D-110 N <sup>5)</sup>	0,24
Aceite de perfume <sup>6)</sup>	14,135

<sup>1)</sup> partículas de óxido de silicio modificadas con grupo amino, origen: Skyspring Nanomateriales, Inc.

<sup>2)</sup> fosfato hidrógeno disódico y solución tamponadora de fosfato de dihidrógeno de potasio (pH 7.0)

<sup>3)</sup> Biuret de diisocianato de hexametileno, origen: Bayer

<sup>4)</sup> aducto trimetilolpropano de diisocianato de xilileno, origen: Mitsui Chemicals

<sup>5)</sup> mezcla de una masa igual de Salicynil [ (2Z)-2-FENIL-2-HEXENONITRILLO], Cyclosal [(+)-3-(4-ISOPROPILFENIL)-2-METILPROPANAL], Romascone [(+)-2,2-DIMETIL-6-METILENO-1-CICLOHEXANOCARBOXILATO DE METILO], Verdox™ [mezcla de ACETATO DE (+)-CIS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE (+)-TRANS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO] y Dorisyl [mezcla de ACETATO DE TRANS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE CIS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO]

5

En la segunda etapa, la reacción interfacial se lleva a cabo a 70 °C con agitación. Después de 10 min, se añaden 3 ml de solución de carbonato de guanidina al 5,2 % (de Acros Organics) en el sistema de reacción gota a gota en 10 min. Después, la reacción se lleva a cabo a 70 °C durante otras 3 h con agitación. El valor del pH se mantiene por encima de 8,5 durante la reacción. Las microcápsulas obtenidas están en forma de una suspensión.

10 Las cápsulas de referencia se caracterizan como sigue:

Tamaño prom.: D[4,3] = 19,4 µm (medido por Mastersizer 3000, de Malvern Instruments Ltd., Reino Unido)

Potencial zeta = 34,7 ± 1,4 mv (medido por Nano ZS, Malvern Reino Unido)

Carga de partículas en la cápsula: 0,9 %/en la membrana: 32,25 %

Cápsulas preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 se caracterizan como sigue:

15 Tamaño prom.: D[4,3] = 14,9 µm (medido por Mastersizer 3000, de Malvern Instruments Ltd., UK)

Potencial Zeta = -4,3±0,4 mv (medido por ZS nano, Malvern Reino Unido)

Carga de partículas en la cápsula: 2,3 %/en la membrana: 47,73 %

20 Las cápsulas híbridas preparadas con la mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de hidroxilo-SiO<sub>2</sub> muestran una carga de partículas mayor (en las cápsulas y en las membranas) en comparación con las cápsulas de referencia (cápsulas híbridas preparadas con partículas de amino-SiO<sub>2</sub>). Una mayor carga de partículas da mejores propiedades mecánicas a las cápsulas híbridas.

### Ejemplo 3

Preparación de cápsulas híbridas con una mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de hidroxiapatita (cápsulas de referencia como se describe en el ejemplo 2)

25 En la primera etapa, partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de hidroxiapatita se dispersan en solución tamponadora de pH 7 utilizando sonda de ultrasonidos. Después, la fase oleaginosa con el agente de reticulación se mezcla con la fase acuosa. La emulsión de Pickering se hace mediante el uso de un homogeneizador, Ultra Turrax, IKA T25, a 24000 rpm durante 5 min. La formulación se describe en la Tabla a continuación.

Tabla 3 - Formulación de preparación de microcápsulas híbridas

Ingrediente	Masa/g
Partículas de amino-SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	0,42
Partículas de Hidroxiapatita <sup>2)</sup>	0,105
Solución tamponadora Ph7 <sup>3)</sup>	34,475
Desmodur® N 100 <sup>4)</sup>	0,625
Takenate® D-110 N <sup>5)</sup>	0,24
Aceite de perfume <sup>6)</sup>	14,135

(continuación)

Ingrediente	Masa/g
<sup>1)</sup> partículas de óxido de silicio modificadas con grupo amino, origen: Skyspring Nanomateriales, Inc.	
<sup>2)</sup> partículas de hidroxiapatita, origen: Aladdin Chemistry Co. Ltd	
<sup>3)</sup> fosfato de hidrógeno disódico y solución tamponadora de fosfato de dihidrógeno de potasio (pH 7.00)	
<sup>4)</sup> Biuret de diisocianato de hexametileno, origen: Bayer	
<sup>5)</sup> aducto de trimetilolpropano de diisocianato de xilileno, origen: Mitsui Chemicals	
<sup>6)</sup> Mezcla de una masa igual de Salicynile [(2Z)-2-FENIL-2-HEXENONITRILO], Cyclosal [(+)-3-(4-ISOPROPILFENIL)-2-METILPROPANAL], Romascone [(+)-2,2-DIMETIL-6-METILEN-1-CICLOHEXANOCARBOXILATO DE METILO], Verdox™ [mezcla de ACETATO DE (+)-CIS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO (+)-TRANS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO] y Dorisyl [mezcla de ACETATO DE TRANS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE CIS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO]	

5 En la segunda etapa, la reacción interfacial se lleva a cabo a 70 °C con agitación. Después de 10 min, se añaden 3 ml de solución de carbonato de guanidina al 5,2 % (de Acros Organics) en el sistema de reacción gota a gota en 10 min. Después, la reacción se lleva a cabo a 70 °C durante otras 3 h con agitación. Las microcápsulas obtenidas están en forma de una suspensión (suspensión en agua).

Tamaño Prom.: D [4,3] = 19,4 µm (medidos por Mastersizer 3000, de Malvern Instruments Ltd., Reino Unido)  
 Potencial Zeta = -2,7 ± 2,3 mv (medido por nano zs, Malvern Reino Unido)  
 Carga de partículas en la cápsula: 3,2 %/en la membrana: 44,23 %

10 Las cápsulas híbridas preparadas con la mezcla de partículas amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de hidroxiapatita muestran mayor carga de partículas (en las cápsulas, 3,2 % frente a 0,9 % y en la membrana) en comparación con las cápsulas de referencia (cápsulas híbridas preparadas con partículas de amino-SiO<sub>2</sub>).

#### **Ejemplo 4**

Preparación de cápsulas híbridas con mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de TiO<sub>2</sub> (cápsulas de referencia del Ejemplo 2)

15 En la primera etapa, las partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de TiO<sub>2</sub> se dispersan en solución tamponadora de pH 7 utilizando sonda de ultrasonidos. Después, la fase oleaginosa con el agente de reticulación se mezcla con la fase acuosa. La emulsión de Pickering se hace mediante el uso de un homogeneizador, Ultra Turrax, IKA T25, a 24 000 rpm durante 5 min. La formulación se describe en la Tabla a continuación.

Tabla 4 - Formulación de preparación de microcápsulas híbridas

Ingrediente	Masa/g
Partículas de amino-SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	0,42
Partículas de TiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	0,105
Solución tamponadora Ph7 <sup>3)</sup>	34,475
Desmodur® N 100 <sup>4)</sup>	0,625
Takenate® D-110 N <sup>5)</sup>	0,24
Aceite de perfume <sup>6)</sup>	14,135

20 En la segunda etapa, la reacción interfacial se lleva a cabo a 70 °C con agitación. Después de 10 min, se añaden 3 ml de solución de carbonato de guanidina al 5,2 % (de Acros Organics) en el sistema de reacción gota a gota en 10 min. Después, la reacción se lleva a cabo a 70 °C durante otras 3 h con agitación. Las microcápsulas obtenidas están en forma de un lodo (suspensión en agua).

25 Tamaño Prom.: D[4,3] = 21,4 µm (medido por Mastersizer 3000, de Malvern Instruments Ltd., Reino Unido)

Potencial zeta =  $15,6 \pm 4,8$  mV (medido por nano zs, Malvern Reino Unido)  
Carga de partículas en la cápsula: 3,4 %/en la membrana: 46,90 %

5 Las cápsulas híbridas preparadas con la mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de TiO<sub>2</sub> muestran una mayor carga de partículas (en las cápsulas, 3,4 % frente a 0,9 % y en la membrana) en comparación con las cápsulas de referencia (cápsulas híbridas preparadas con partículas de amino-SiO<sub>2</sub>).

### Ejemplo 5

Preparación de cápsulas híbridas con mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de CaCO<sub>3</sub> (capsulas de Benchmark - Ejemplo 2)

10 En la primera etapa, las partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de CaCO<sub>3</sub> se dispersan en solución tamponadora de pH 7 utilizando sonda de ultrasonidos. Después, la fase oleaginosa con el agente de reticulación se mezcla con la fase acuosa. La emulsión de Pickering se hace mediante el uso de un homogeneizador, Ultra Turrax, IKA T25, a 24 000 rpm durante 5 min. La formulación se describe en la Tabla a continuación.

Tabla 5 - Formulación de preparación de microcápsulas híbridas

Ingrediente	Masa/g
Partículas de amino-SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	0,2625
Partículas de CaCO <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	0,2625
Solución tamponadora Ph <sup>3)</sup>	34,475
Desmodur® N 100 <sup>4)</sup>	0,625
Takecate® D-110 N <sup>5)</sup>	0,24
Aceite de perfume <sup>6)</sup>	14,135

<sup>1)</sup> partículas de óxido de silicio modificadas con grupo amino, origen: Skyspring Nanomateriales, Inc.

<sup>2)</sup> Carbonato de calcio, origen: BOYU GAOKE Co. Ltd

<sup>3)</sup> Fosfato de hidrógeno disódico y solución tamponadora de fosfato de dihidrógeno de potasio (pH 7,00)

<sup>4)</sup> Biuret de diisocianato de hexametileno, origen: Bayer

<sup>5)</sup> aducto de trimetilolpropano de diisocianato de xilileno, origen: Mitsui Chemicals

<sup>6)</sup> Mezcla de una masa igual de Salicynile [(2Z)-2-FENIL-2-HEXENONITRILO], Cyclosal [(+)-3-(4-ISOPROPILFENIL)-2-METILPROPANAL], Romascone [(+)-2,2-DIMETIL-6-METILEN-1-CICLOHEXANECARBOXILATO DE METILO], Verdox™ [mezcla de ACETATO DE (+)-CIS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE (+)-TRANS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO] y Dorisyl [mezcla de ACETATO DE TRANS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE CIS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO]

15 En la segunda etapa, la reacción interfacial se lleva a cabo a 70 °C con agitación. Después de 10 min, se añaden 3 ml de solución de carbonato de guanidina al 5,2 % (de Acros Organics) en el sistema de reacción gota a gota en 10 min. Después la reacción se lleva a cabo a 70 °C durante otras 3 h con agitación. Las microcápsulas obtenidas se presentan en forma de una suspensión (suspensión en agua).

Tamaño Prom.: D[4,3] = 22 µm (medido por Mastersizer 3000, de Malvern Instruments Ltd., Reino Unido)

20 Potencial zeta =  $4,6 \pm 0,8$  mv (medido por Nano ZS, Malvern Reino Unido)

Carga de SiO<sub>2</sub> en la cápsula: 3,4 %/en la membrana: 50 %

Las cápsulas híbridas preparadas con la mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de CaCO<sub>3</sub> muestran una mayor carga de partículas (en las cápsulas, 3,4 % frente a 0,9 % y en la membrana) en comparación con las cápsulas de referencia (cápsulas híbridas preparadas con partículas de amino-SiO<sub>2</sub>).

### 25 Ejemplo 6

Preparación de cápsulas híbridas con mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de arcilla (cápsulas de referencia del Ejemplo 2)

30 En la primera etapa, partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y las partículas de arcilla se dispersan en solución tamponadora de pH 7 utilizando sonda de ultrasonidos. Después, la fase oleaginosa con el agente de reticulación se mezcla con la fase acuosa. La emulsión de Pickering se hace mediante el uso de un homogeneizador, Ultra Turrax, IKA T25, a 24 000 rpm durante 5 min. La formulación se describe en la Tabla a continuación.

Tabla 6 - Formulación de preparación de microcápsulas híbridas

Ingrediente	Masa/g
Partículas de amino-SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	0,3675
Partículas de Laponite XLG <sup>2)</sup>	0,1575
Solución tamponadora Ph7 <sup>3)</sup>	34,475
Desmodur <sup>®</sup> N 100 <sup>4)</sup>	0,625
Takeate <sup>®</sup> D-110 N <sup>5)</sup>	0,24
Aceite de perfume <sup>6)</sup>	14,135

<sup>1)</sup> partículas de óxido de silicio modificadas con grupo amino, origen: Skyspring Nanomateriales, Inc.

<sup>2)</sup> partículas de Laponite XLG, origen: Rockwood

<sup>3)</sup> fosfato de hidrógeno disódico y solución tamponadora de fosfato de dihidrógeno de potasio (pH 7,00)

<sup>4)</sup> biuret de diisocianato de hexametileno, origen: Bayer

<sup>5)</sup> aducto de trimetilolpropano de diisocianato de xilileno, origen: Mitsui Chemicals

<sup>6)</sup> Mezcla de una masa igual de Salicynile [(2Z)-2-FENIL-2-HEXENONITRILO], Cyclosal [(+)-3-(4-ISOPROPILFENIL)-2-METILPROPANAL], Romascone [(+)-2,2-DIMETIL-6-METILEN-1-CICLOHEXANECARBOXILATO DE METILO], Verdox<sup>™</sup> [mezcla de ACETATO DE (+)-CIS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE (+)-TRANS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO] y Dorisyl [mezcla de ACETATO DE TRANS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE CIS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO]

- 5 En la segunda etapa, la reacción interfacial se lleva a cabo a 70 °C con agitación. Después de 10 min, se añaden 3 ml de solución de carbonato de guanidina al 5,2 % (de Acros Organics) en el sistema de reacción gota a gota en 10 min. A continuación, la reacción se lleva a cabo a 70 °C durante otras 3 h con agitación. Las microcápsulas obtenidas están en forma de una suspensión (suspensión en agua).

Tamaño prom.: D[4,3] = 19,8 µm (medido por Mastersizer 3000, de Malvern Instruments Ltd., Reino Unido)

Potencial Zeta = - 1.26 ± 1,6 mV (medido como en otros ejemplos)

Carga de partículas en la cápsula: 3,5 %/en la membrana: 44,4 %

- 10 Las cápsulas híbridas preparadas con la mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de arcilla muestran mayor carga de partículas (en las cápsulas, 3,5 % vs 0,9 % y en la membrana) en comparación con las cápsulas de referencia (cápsulas híbridas preparadas con partículas de amino-SiO<sub>2</sub>).

### Ejemplo 7

- 15 Preparación de cápsulas híbridas con mezcla de partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de caolín (capsulas de referencia - ejemplo 2)

En la primera etapa, partículas de amino-SiO<sub>2</sub> y partículas de caolín (superfinas) se dispersan en solución tamponadora de pH 7 utilizando sonda de ultrasonidos. Después, la fase oleaginoso con el agente de reticulación se mezcla con la fase acuosa. La emulsión de Pickering se hace mediante el uso de un homogeneizador, Ultra Turrax, IKA T25, a 24 000 rpm durante 5 min. La formulación se describe en la Tabla a continuación.

- 20 Tabla 7 - Formulación de preparación de microcápsulas híbridas

Ingrediente	Masa/g
Partículas de amino-SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	0,315
Partículas de caolín <sup>2)</sup>	0,21
Solución tamponadora Ph7 <sup>3)</sup>	34,475
Desmodur <sup>®</sup> N 100 <sup>4)</sup>	0,625
Takeate <sup>®</sup> D-110 N <sup>5)</sup>	0,24
Aceite de perfume <sup>6)</sup>	14,135

<sup>1)</sup> Nanopartículas de óxido de silicio modificadas con un grupo amino, de Skyspring Nanomateriales, Inc.

<sup>2)</sup> partículas de caolín (superfinas), de Aladdin Chemistry Co. Ltd

<sup>3)</sup> fosfato de hidrógeno disódico y solución tamponadora de fosfato de dihidrógeno de potasio (pH 7.00)

<sup>4)</sup> Biuret de diisocianato de hexametileno, origen: Bayer

<sup>5)</sup> aducto de trimetilolpropano de diisocianato de xilileno, origen: Mitsui Chemicals

<sup>6)</sup> Mezcla de una masa igual de Salicynile [(2Z)-2-FENIL-2-HEXENONITRILO], Cyclosal [(+)-3-(4-ISOPROPILFENIL)-2-METILPROPANAL], Romascone [(+)-2,2-DIMETIL-6-METILEN-1-CICLOHEXANECARBOXILATO DE METILO], Verdox<sup>™</sup> [mezcla de ACETATO DE (+)-CIS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE (+)-TRANS-2-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO] y Dorisyl [mezcla de ACETATO DE TRANS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO y ACETATO DE CIS-4-TERC-BUTIL-1-CICLOHEXILO]

En la segunda etapa, la reacción interfacial se lleva a cabo a 70 °C con agitación. Después de 10 min, se añaden 3 ml de solución de carbonato de guanidina al 5,2 % (de Acros Organics) en el sistema de reacción gota a gota en 10 min. Después, la reacción se lleva a cabo a 70 °C durante otras 3 h con agitación. Las microcápsulas obtenidas están en forma de una suspensión (suspensión en agua).

- 5 Tamaño prom.:  $D [4,3] = 24,3 \mu\text{m}$  (medido por Mastersizer 3000, de Malvern Instruments Ltd., Reino Unido)  
 Potencial zeta =  $2,3 \pm 0,2 \text{ mv}$  (medido como en otros ejemplos)  
 Carga de  $\text{SiO}_2$  en la cápsula: 3,3 %/en la membrana: 43,24 %

10 Las cápsulas híbridas preparadas con la mezcla de partículas de amino- $\text{SiO}_2$  y partículas de caolín muestran mayor carga de partículas (en las cápsulas, 3,3 % frente a 0,9 % y en la membrana) en comparación con las cápsulas de referencia (cápsulas híbridas preparadas con partículas de amino- $\text{SiO}_2$ ).

### Ejemplo 8

#### Modificación de la superficie de las microcápsulas híbridas

15 Las partículas de  $\text{SiO}_2$  dispersadas libres en suspensión de microcápsulas híbridas como se describe en el ejemplo 1 se eliminan mediante el uso de centrifugación. Las microcápsulas híbridas se vuelven a dispersar en 2 mg/ml de solución de dopamina (la dopamina se disuelve en 10 mM de solución tamponadora de Tris-HCl de pH 8,5). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante 8 h. Después, las microcápsulas obtenidas se lavan con agua desionizada.

### Ejemplo 9

#### Ejemplo comparativo de la estabilidad en un gel de ducha

20 Se añadió una cantidad predeterminada de la suspensión de microcápsulas híbridas como se describe en el ejemplo 1 en una base de gel de ducha con agitación rápida (1200 RPM durante 10 min). La base de gel de ducha contenía 8,0 % de polímero Carbopol® Aqua CC (polímero reticulado Poliácido-1, origen: Noveon), 0,5 % de ácido cítrico (solución al 40 % en agua), Zetol AO 328 U al 25,0 % (sulfato de paréth de sodio  $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ , origen: Zschimmer & Schwarz), 4,0 % de Tego betain F 50 (cocamidopropil betaína, origen: Goldschmidt AG), 0,1 % de Glydant Plus Liquid (hidantoína DMDM y butilcarbamato de yodopropinilo, origen: Lonza), 4,0 % de cloruro de sodio (solución al 20 % en agua) y 58,4 % de agua. El contenido de aceite de perfume encapsulado final en la base era igual a 0,2 %.

25 La base de gel de ducha que contiene microcápsulas se transfirió a botellas pequeñas cerradas y se mantuvo a 43 °C.

30 Después de 2 meses de almacenamiento a 43 °C, 2,0 g de la base de gel de ducha se mezclaron con 4,0 ml de agua desionizada y se extrajeron por 10,0 ml de solución estándar interna (75 mg/L laurato de etilo en isooctano) con Turbula® System Schatz-Mixer. Después, la fase orgánica se analizó por GC (6890N, Agilent Technologies)-MS (5975, Agilent Technologies) para medir la fuga de perfume encapsulado.

35 La estabilidad se probó con microcápsulas preparadas como se describe en el ejemplo 1, comparando diferentes proporciones entre partículas tipo 1 y tipo 2 y también un sistema basado en 100 % de tipo 1 de las partículas (arte previo). Los resultados se muestran en la Figura 5. El pico 1 de Verdox™ es de CIS-Verdox, mientras que el pico 2 es de TRANS-Verdox, el pico 2 de Dorisyl es de CIS-Dorisyl y el pico 2 es de TRANS-Dorisyl.

Con la mezcla de  $\text{SiO}_2$ , como el aumento de OH- $\text{SiO}_2$ , las microcápsulas híbridas indican una mejor estabilidad de almacenamiento. Este resultado coincide totalmente con las micrografías SEM en la Figura 2, en donde la membrana más compacta corresponde a una mejor estabilidad de almacenamiento.

### 40 Ejemplo 10

#### Prueba de panel

45 Una cantidad predeterminada de suspensión de microcápsulas híbridas del ejemplo 1 se dispersó en la base de gel de ducha tal como se describe en el ejemplo 3. El contenido de aceite de perfume encapsulado final en la base era igual a 0,25 %. Durante la prueba, las microcápsulas híbridas con 100 % de  $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$  se utilizaron como la referencia/referente. Se seleccionaron 7 a 9 panelistas expertos para cada evaluación. Las muestras de una misma cantidad de gel de ducha se aplicaron en ambos antebrazos siguiendo un protocolo preciso de la deposición, lavado, enjuague y secado. Una de las dos muestras contenía microcápsulas híbridas de acuerdo con la invención, mientras que la otra contenía las microcápsulas de referencia.

La evaluación de los dos antebrazos se produjo al mismo tiempo y se hizo "a ciegas".

50 Los panelistas evaluaron sus brazos 5 minutos después del secado, antes de frotar (BR) y después de frotar (AR). Y en el momento dado, 4 horas, 6 horas y 8 horas después del secado, los panelistas hicieron la misma evaluación. La evaluación de la intensidad de la fragancia en una escala de 0 a 7, 0 significa sin olor, mientras que 7 significa muy fuerte.

Los resultados se muestran en la Figura 6. Se puede concluir que mientras que no se observó ninguna diferencia significativa antes de frotar, hubo una mejora significativa con el sistema de acuerdo con la invención después de frotar.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de una microcápsula orgánica-inorgánica, que comprende las etapas de:
  - 5 1) suspender en agua un primer tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad amina y un segundo tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad hidroxilo, para formar una fase acuosa;
  - 2) suspender al menos un poliisocianato en un perfume o aceite con aroma para formar una fase oleaginosa;
  - 3) añadir la fase oleaginosa a la fase acuosa y mezclarlas para formar una emulsión de Pickering aceite en agua en condiciones que permitan la reacción interfacial entre al menos un poliisocianato y los grupos funcionales sobre las partículas inorgánicas para formar una microcápsula inorgánica-orgánica.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el pH de la fase acuosa se ajusta a un valor comprendido entre 2 y 8 y el pH de la emulsión de Pickering formada se ajusta a un valor comprendido entre 8,5 y 11.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la fase oleaginosa representa entre el 5 y el 60 %, preferentemente entre el 20 y el 40 % de la emulsión de Pickering.
- 15 4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además la etapa de dispersar la microcápsula en una solución de monómero o polímero seleccionado del grupo que consiste en amina, aminas cuaternarias, dopamina, éter de glicidilo, polioles, fenoles, aminoácidos, sacáridos e isocianato hidrófilo.
- 20 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** las partículas inorgánicas se seleccionan del grupo que consiste en sílice, silicatos, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de hierro, mica, arcillas, caolín, montmorillonita, laponita, bentonita, perlita, dolomita, diatomita, vermiculita, hectorita, gibbsita, illita, caolinita, aluminosilicatos, yeso, bauxita, magnesita, talco, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, fosfato de calcio y tierra de diatomeas.
- 25 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el primer tipo de partículas inorgánicas y el segundo tipo de partículas inorgánicas consisten en el mismo material inorgánico.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** las partículas inorgánicas consisten en sílice.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la proporción entre el primer tipo de partículas inorgánicas y el segundo tipo de partículas inorgánicas está comprendida entre 0,95 y 0,05.
- 30 9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la cantidad total de nanopartículas inorgánicas presentes en la fase acuosa está comprendida entre el 0,1 y el 20 en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 5,0 % en peso de la fase acuosa.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el polímero de poliisocianato está presente en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 20 % en peso de la fase oleaginosa.
11. Una microcápsula orgánica-inorgánica, obtenible por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una microcápsula orgánica-inorgánica de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende
  - 40 a) un núcleo de perfume hidrófobo o aroma;
  - b) una envolvente que comprende un primer tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad amina y un segundo tipo de partículas inorgánicas con al menos una funcionalidad hidroxilo, estando dichas partículas selectivamente reticuladas con un poliisocianato.
13. Una composición perfumante que comprende
  - 45 (i) al menos una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 11 o 12;
  - (ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería, un co-ingrediente perfumante y mezclas de los mismos;
  - (iii) opcionalmente un disolvente o adyuvante.
- 50 14. Un producto de consumo perfumado que comprende como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de acuerdo con la reivindicación 11 o 12.
15. Un producto de consumo perfumado de acuerdo con la reivindicación 14, en forma de un producto de cuidado del hogar o de cuidado personal seleccionado del grupo que consiste en un producto de limpieza de la piel, un

## ES 2 653 560 T3

champú, un acondicionador a eliminar por aclarado, un desodorante, un antitranspirante, una loción corporal, un acondicionador sin aclarado, un acondicionador de tejidos, un detergente líquido, un detergente en polvo y un limpiador multiuso.

Figura 1

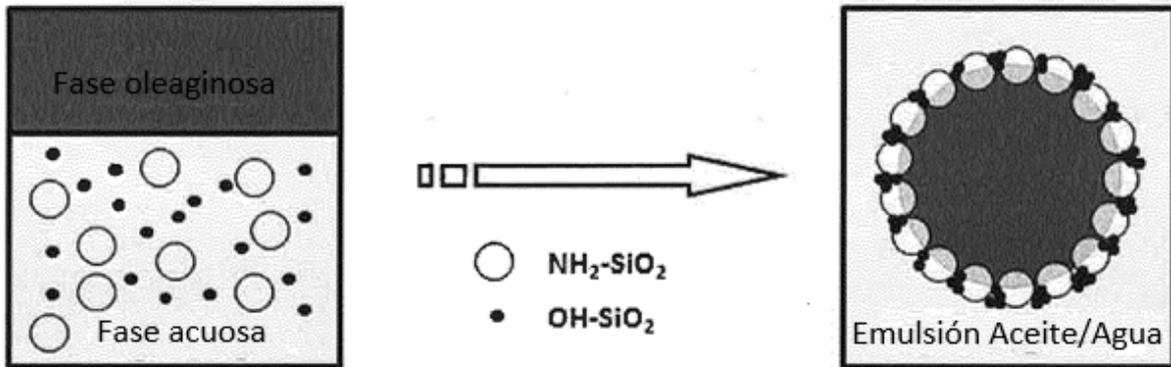


Figura 2

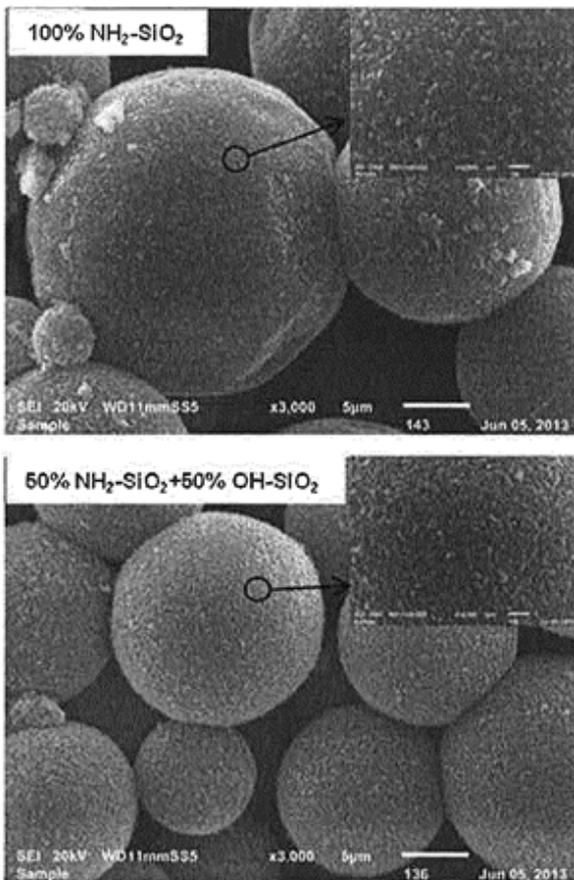


Figura 3

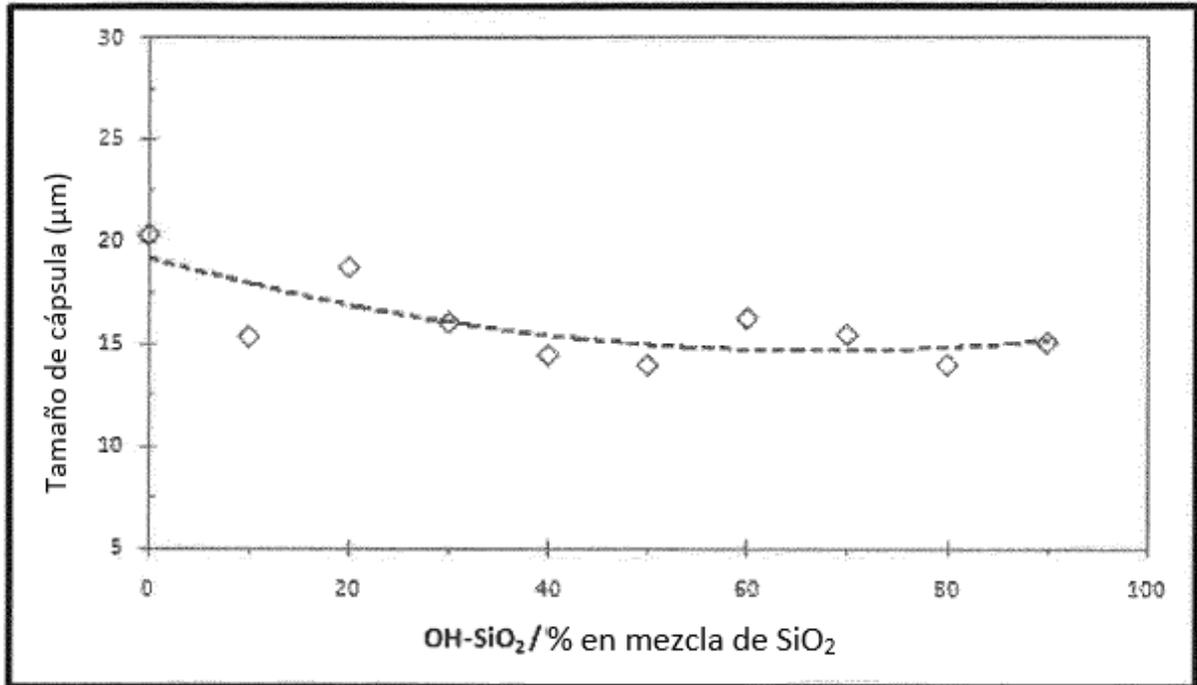


Figura 4

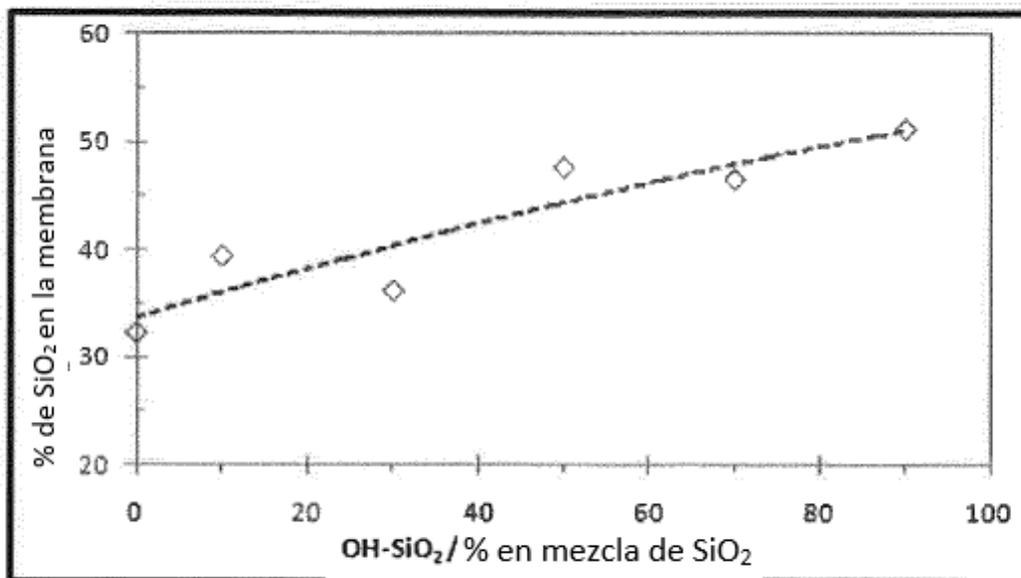


Figura 5

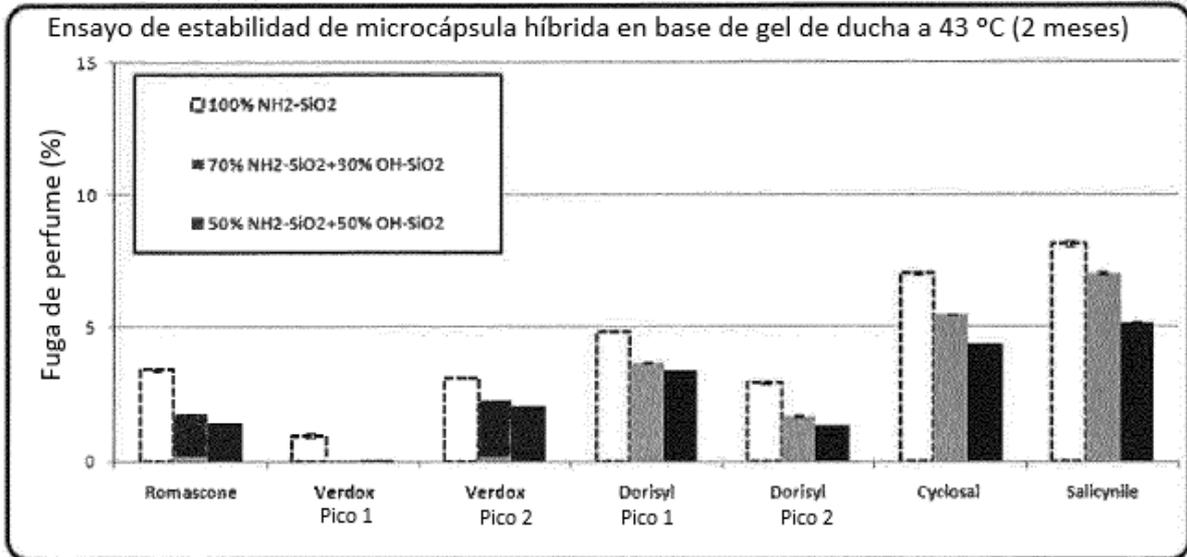


Figura 6

