

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 315**

51 Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)

A01N 25/28 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2012 PCT/EP2012/071340**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13068255**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2012 E 12777929 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2827978**

54 Título: **Microcápsulas estables libres de formaldehído**

30 Prioridad:

10.11.2011 EP 11188600

21.02.2012 EP 12156387

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

26.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BERTHIER, DAMIEN;
LEON, GÉRALDINE;
PARET, NICOLAS y
OUALI, LAHOSSINE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 683 315 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 estables libres de formaldehído

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a microcápsulas de núcleo cubierta dispersables en agua esencialmente libres de formaldehído.

La presente invención comprende también las microcápsulas de núcleo cubierta de la invención como parte de una composición perfumante o de un producto de consumo perfumante.

Técnica anterior

10 Las microcápsulas son un tipo de productos ampliamente conocidos en general usados como vehículo de una fase líquida.

15 Un tipo específico de dichas microcápsulas es las denominadas microcápsulas de aminoplastos que comprende una pared externa obtenida haciendo reaccionar una poliamina (en general melamina, es decir, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) y un aldehído (casi siempre en efecto formaldehído). Estas microcápsulas son muy útiles en el caso donde el núcleo líquido es un compuesto o composición volátil, como perfumes, puesto que son capaces de romperse bajo ciertas condiciones liberando el volátil de una manera controlada.

20 Sin embargo dichas cápsulas, las cuales son esencialmente en base a formaldehído, contienen siempre cantidades residuales de formaldehído libre debido a los precursores sin reaccionar o a una lenta deposición de los oligómeros termoendurecibles. Las cápsulas las cuales están libres de formaldehído son hoy en día deseadas debido a las preocupaciones reguladoras, por lo tanto existe una necesidad en la industria de microcápsulas de núcleo cubierta libres de formaldehído que poseen rendimiento similar con las que son en base a formaldehído, las cuales tienen el mejor rendimiento en estabilidad y suministro de producto.

25 Algunos intentos por obtener microcápsulas libres de formaldehído han sido publicados en la técnica anterior. Se pueden mencionar los descritos en el documento WO 2009/100553 que describe cápsulas de aminoplasto obtenidas haciendo reaccionar al menos una poliamina y "porciones de metileno sustituidas" no definidas claramente, las cuales son ejemplificadas por hemiacetales de glicoxalésteres o por 2,2-dimetoxi-etanal (DME) o 2,2-difenoxi-etanal. En los hechos, todas las cápsulas concretamente descritas son obtenidas haciendo reaccionar melamina (como poliamina única) y DME o 2-hidroxi-2-metoxi-acetato de metilo como "restos de metileno sustituidos". Sin embargo, se encontró que los rendimientos y la estabilidad de dichas cápsulas no son satisfactorios para una aplicación industrial, como se muestra además abajo en los Ejemplos.

30 Por lo tanto existe todavía una necesidad de microcápsulas de núcleo cubierta libres de formaldehído y que tengan rendimientos de estabilidad superiores.

Descripción de la invención

35 Se ha descubierto ahora sorprendentemente un nuevo tipo de microcápsulas libres de formaldehído las cuales tienen estabilidad superior comparada con las microcápsulas de núcleo cubierta libres de formaldehído de la técnica anterior de constitución similar.

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es un procedimiento para obtener las microcápsulas anteriores. En otras palabras, un procedimiento para la preparación de una microcápsula de núcleo cubierta, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

40 1) preparar una composición oligomérica que comprende el producto de reacción de, u obtenible por la reacción en conjunto de:

- 45 a) un componente de poliamina en forma de melamina o de una mezcla de melamina y al menos un compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 ;
 b) un componente aldehído en forma de una mezcla de glicoxal, un 2,2-dialcoxi-etanal C_{4-6} y opcionalmente un glicoxalato, teniendo dicha mezcla una relación molar de glicoxal/2,2-dialcoxi-etanal C_{4-6} comprendida entre aproximadamente 1/1 y 10/1; y
 c) un catalizador de ácido prótico;

2) preparar una dispersión aceite en agua, en la que el tamaño de la gotita está comprendido entre 1 y 600 μm , y que comprende:

- 50 i) un aceite;
 ii) un medio acuoso;
 iii) al menos una composición oligomérica como se obtiene en la etapa 1);
 iv) al menos un reticulador seleccionado entre:

- A) di- o tri-isocianatos aromáticos o alifáticos C₄-C₁₂ y sus biurets, triurets, trímeros y aducto de trimetilol propano; y/o
 B) compuestos di- o tri-oxirano de fórmula

A-(oxiran-2-ilmetilo)_n

5 en donde n significa 2 o 3 y A representa un grupo C₂-C₆ que comprende opcionalmente de 2 a 6 átomos de nitrógeno y/u oxígeno;

v) opcionalmente un compuesto C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales NH₂;

3) calentar dicha dispersión;

4) enfriar dicha dispersión; y

10 5) opcionalmente secar la dispersión final para obtener la microcápsula de núcleo cubierta seca.

Con fines de claridad, por la expresión "microcápsula de núcleo cubierta", o similares, en la presente invención significa que la cápsula tiene un tamaño en el intervalo micrométrico (por ejemplo, un diámetro medio comprendido entre aproximadamente 1 y 600 μm) y comprende una cubierta o pared en base a oligómeros sólidos externos y una fase aceitosa continua interna encerrada por la cubierta externa. En otras palabras cuerpos como coacervatos o extrudidos (es decir, fases sólidas porosas que contienen gotitas de un líquido) no son parte de la invención. De acuerdo con una realización de la invención, el tamaño de dichas microcápsulas, y consecuentemente el tamaño de la gota en la etapa 1), está comprendido entre aproximadamente 5 y 200 μm.

Con fines de claridad, por la expresión "dispersión", en la presente invención se entiende un sistema en el cual las partículas se dispersan en una fase continua de una diferente composición y específicamente incluye una suspensión o una emulsión.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 10 % y el 50 % de aceite, el porcentaje es expresado en una base en p/p con relación al peso total de la dispersión. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 20 % y el 45 % de aceite.

25 Por "aceite" se entiende aquí una fase orgánica que es un líquido a aproximadamente 20 °C y la cual estará en el núcleo de las cápsulas de núcleo cubierta. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho aceite puede seleccionarse entre un perfume, un insecticida, una sustancia que contrarresta el mal olor, un fungicida, un repelente de insectos y mezclas de los mismos.

30 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho aceite es un perfume. Dicho perfume puede estar en forma de un ingrediente perfumante puro o de una composición perfumante.

Por "composición perfumante" se entiende aquí el significado normal de la técnica, es decir, una composición que comprende varios ingredientes perfumantes y opcionalmente al menos un disolvente adecuado y/o al menos un adyuvante de perfumería.

35 Por "ingrediente perfumante" o "co-ingrediente perfumante" se entiende aquí un compuesto que se usa en una preparación perfumante o en una composición para impartir un efecto hedónico. En otras palabras dicho co-ingrediente, para considerarse ser un perfumante, debe reconocerse por una persona experta en la técnica siendo capaz de impartir o modificar en una forma positiva o agradable el olor de una composición, y no solo por tener un olor.

40 La naturaleza y tipo de los co-ingrediente perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada aquí, lo cual en cualquier caso podría no ser exhaustivo, la persona experta es capaz de seleccionarlos con base en su conocimiento general y de acuerdo con su uso o aplicación propuesta y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a las clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurados y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes son en cualquier caso listados en textos de referencia tales como el libro por S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes, o en otras palabras de una naturaleza similar, así como también en la literatura de patente abundante en el campo de perfumería. Se entiende también que dichos co-ingredientes también pueden ser compuestos conocidos por liberar en una manera controlada varios tipos de compuestos perfumantes.

50 Por "disolvente adecuado" se entiende aquí un material que es prácticamente neutro desde un punto de vista de perfumería, es decir, que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes y en general no es miscible con agua, es decir, posee una solubilidad en agua por debajo del 10 %, o incluso por debajo del 5 %. Dicho disolvente es en general un disolvente comúnmente usado en perfumería, tal como por ejemplo dipropilenglicol, ftalato dietílico, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como aquellas conocidas bajo la marca

comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o glicóleres y ésteres de glicóleres tales como aquellos conocidos bajo la marca comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

5 Por “adyuvante de perfumería” se entiende aquí un ingrediente capaz de impartir beneficio adicional añadido tal como un color, una resistencia particular a la luz, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante comúnmente usado en las bases perfumantes no puede ser exhaustivo, pero ha de mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos por una persona experta en la materia.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el medio acuoso comprende, o es esencialmente, agua, como un diluyente de la dispersión, y opcionalmente puede comprender al menos un poliol y/o al menos un estabilizante.

10 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 0 % y el 5 % de al menos un estabilizante, expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la dispersión. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 0 % y el 2 % de al menos un estabilizante. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 0 % y el 1 % de al menos un estabilizante. En el caso donde el
15 componente aldehído comprende también un glioxalato, y en particular cuando el compuesto diamino es 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, comprende la cantidad de dicho estabilizante en la dispersión que puede ser el 0 % (sin adición de estabilizante).

20 Con fines de claridad, en el presente contexto, por la expresión “estabilizante”, o similares, se entiende la definición normal entendida por una persona experta en la materia, es decir, un compuesto que es capaz, o se añade para, estabilizar el sistema, por ejemplo, para prevenir la agregación o aglomeración de las microcápsulas, por ejemplo en la aplicación o durante su preparación. El uso de dicho estabilizante es conocimiento convencional de la persona experta en la materia.

25 Para el propósito de la presente invención, dicho estabilizante puede ser un tensioactivo iónico o no iónico o un estabilizante coloidal. La naturaleza exacta de dichos estabilizantes es bien conocida por una persona experta en la materia. Como ejemplos no limitantes, pueden citarse los siguientes estabilizantes: polímeros no iónicos tales como alcohol polivinílico, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, óxido de polietileno, copolímeros de óxido de polietileno y polietileno u óxido de polipropileno, copolímeros de acrilatos de alquilo y N-vinilpirrolidona; polímeros iónicos tales como co-polímeros de acrilamida y ácido acrílico (tales como Alcapsol® 144 de Ciba), por ejemplo, copolímeros de ácido/acrilamida producidos a partir de mezcla monomérica de ácido acrílico y acrilamida
30 en los que el contenido de ácido acrílico está en el intervalo del 30 al 70 %, tensioactivo aniónico de ácido (tal como dodecilsulfato sódico), copolímeros acrílicos que portan un grupo sulfonato (tales como poli(estirensulfonato) sódico, y copolímeros de éteres de vinilo y anhídrido maleico.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho estabilizante es un tensioactivo iónico.

35 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende también entre aproximadamente el 0 % y el 10 % de al menos un poliol, expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la dispersión, o incluso comprendido entre aproximadamente el 0 % y el 2 % de al menos un poliol. En todavía otro aspecto de la invención, cuando el compuesto diamino es urea, dicha cantidad puede estar comprendida entre aproximadamente el 0,1 % y el 2 % de al menos un poliol. En todavía otro aspecto
40 de la invención, cuando el compuesto diamino es 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, dicha cantidad puede estar comprendida entre aproximadamente el 0 % y el 1,5 % o el 0,5 % de al menos un poliol.

45 Con fines de claridad, por la expresión “poliol”, o similares, significa la definición normal entendida por una persona experta en la materia, es decir, un compuesto que comprende uno o más grupos funcionales de alcohol y se usa generalmente para ayudar a la reticulación/curación/deposición de la cubierta de la microcápsula. El uso de dicho poliol es conocimiento convencional de la persona experta en la materia.

Dicho poliol puede seleccionarse de polioles aromáticos, alifáticos y poliméricos. Como ejemplos no limitantes, pueden citarse polioles aromáticos tales como 3,5-dihidroxitolueno, resorcinol, xilenol, bisfenol, polihidroxinaftaleno, polifenol obtenido por la degradación de celulosa; polioles alifáticos tales como ácidos húmicos, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano, pentaeritritol, sorbitol o derivados de azúcar y similares; polioles
50 poliméricos tales como celulosas o derivados de carboximetilcelulosa tales como sales alcalinas de carboximetilcelulosa (por ejemplo, y en particular una sal de sodio como Ambergum® 1221 (de HERCULES AQUALON) o Blanose™ 12M8P (de Ashland Inc.).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho poliol es un poliol polimérico alifático tal como un derivado de carboximetiléter de celulosa (tal como, y en particular, Ambergum® 1221
55 o Blanose™ 12M8P).

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 1 % y el 20 % de la composición oligomérica, expresándose el porcentaje en una base en p/p

con relación al peso total de la dispersión. En todavía otro aspecto de la invención, la dispersión comprende entre aproximadamente el 1 % y el 8 % de la composición oligomérica. En general la cantidad de la composición oligomérica presente en la dispersión también puede definirse por estar comprendida entre el 4 % y el 15 % de la composición oligomérica en una base p/p con relación al peso total del aceite añadido en la dispersión.

- 5 Dichas composiciones oligoméricas se describen en la solicitud de patente WO 2011/161618. Sin embargo, con fines de integridad, dicha composición oligomérica puede ser en particular como se describe a continuación.

El término "gloxal" se entiende que significa tanto la forma de di-aldehído libre (es decir, OHC-CHO) como la forma hidratada (por ejemplo, $(\text{HO})_2\text{HC-CHO}$).

- 10 El término "gloxalato" se entiende que significa el ácido gloxálico o una sal alcalina de ácido gloxálico (tal como OHC-COONa o OHC-COOK) o una mezcla de los mismos. El término "gloxalato" también se entiende que significa tanto la forma libre de aldehído (es decir, OHC-COOH) como la forma hidratada (por ejemplo, $(\text{HO})_2\text{HC-COOH}$ o $(\text{HO})_2\text{HC-COONa}$).

- 15 Con fines de claridad, por la expresión "una composición oligomérica", o similares, se entiende la definición normal entendida por una persona experta en la técnica, es decir, una mezcla de oligómeros, como producto de reacción, y otros componentes opcionales. En la realización más sencilla de la invención, dicha realización opcional puede ser, como ejemplo no limitante, agua y/o reactivo sin reaccionar del procedimiento (por ejemplo, el catalizador de ácido). Por "oligómero" se entiende un compuesto el cual el mismo no es un macropolímero, como es una resina, sino preferentemente una molécula de tamaño pequeño que comprende entre aproximadamente 4 y 100, o incluso preferentemente 30, unidades derivadas de los constituyentes monoméricos.

- 20 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, los oligómeros de la invención poseen un peso molecular (PM) comprendido entre aproximadamente 200 g/mol y 2500 g/mol. En todavía otro aspecto de la invención, dicho PM está comprendido entre aproximadamente 220 g/mol y 1200 g/mol.

- 25 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, como componente de poliamina se usa una mezcla de melamina y al menos un compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 . De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho compuesto es un compuesto C_{1-2} que comprende dos grupos funcionales NH_2 . Con fines de claridad, por la expresión "compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 ", o similares, se entiende un compuesto hidrocarburo C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 , y adicionalmente dicho compuesto puede comprender adicionalmente desde uno hasta tres átomos de nitrógeno y/u oxígeno. En particular dicho compuesto es un compuesto C_{1-2} que comprende dos grupos funcionales NH_2 y un carbonilo o un grupo funcional 1,2,4-triazol. Los ejemplos no limitantes de dicho compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 (compuesto diamina) pueden ser urea, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina y mezclas de los mismos.

- 35 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, pueden usarse mezclas con una relación molar de melamina/compuesto diamina comprendida entre aproximadamente 4/1 y 1/4, o incluso comprendida entre aproximadamente 3,5/1 y 1/3,5, o alternativamente entre aproximadamente 2/1 y 1/3, o alternativamente entre aproximadamente 1,3/1 y 1/3. En el caso donde el compuesto diamino es 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, también se puede mencionar la relación molar de melamina/1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina comprendida entre aproximadamente 1,5/1 y 1/1,5.

- 40 Con fines de claridad, por la expresión "2,2-dialcoxietanal C_{4-6} " se entiende un 2,2-dialcoxietanal que tiene en total de 4 a 6 átomos de carbono. De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho 2,2-dialcoxietanal C_{4-6} puede ser 2,2-dimetoxi-etanal, 2,2-dietoxi-etanal y mezclas de los mismos.

- 45 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho componente aldehído tiene una relación molar de gloxal/2,2-dialcoxi-etanal comprendida entre aproximadamente 1,1/1 y 7/1, o incluso comprendida entre aproximadamente 1,4/1 y 6,5/1. Puede mencionarse también que en el caso donde el compuesto diamino es urea, entonces dicho gloxal/2,2-dialcoxi-etanal puede estar ventajosamente comprendido entre aproximadamente 1,5/1 y 6,1/1. Puede mencionarse también que en el caso donde el compuesto diamino es 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, entonces dicho gloxal/2,2-dialcoxi-etanal puede ventajosamente estar comprendido entre aproximadamente 1,4/1 y 2,2/1.

- 50 El componente aldehído también puede incluir (como constituyente opcional) un gloxalato. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, cuando está presente, dicho gloxalato está presente en cantidades de manera que la relación molar de gloxal/gloxalato está comprendida entre aproximadamente 4/1 y 1/1, o incluso comprendida entre aproximadamente 3,5/1 y 2/1. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho gloxalato está presente y dentro de cantidades tales como las declaradas en la relación mencionada anteriormente, en particular cuando el compuesto diamino es 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina.

- 55 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho componente de poliamina y el componente aldehído se mezclan en una relación de manera que la relación molar del grupo funcional

de amina total/grupo funcional libre de aldehído total (también denominado $(\text{NH}_2)_{\text{tot}}/(\text{CHO})_{\text{tot}}$) está comprendida entre aproximadamente 4/1 y 1/2, o incluso comprendida entre aproximadamente 1,9/1 y 1/1,9, o alternativamente entre aproximadamente 1,7/1 y 1/1,7. Para el propósito de claridad, una melamina cuenta como 3 grupos funcionales amina y el compuesto diamina, por ejemplo, urea, por 2. De manera similar glicoxal cuenta como 2 grupos funcionales libre de aldehído y el 2,2-dialcoxi-etanal C_{4-6} o el glioxalato cuenta como 1 grupo funcional libre de aldehído.

Como una persona experta en la materia entiende y sabe, dicho ácido prótico es un catalizador o iniciador de la oligomerización, y por lo tanto dicho ácido prótico puede también reaccionar con los otros componentes y volverse, al menos parcialmente, parte de los oligómeros formados. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho catalizador de ácido prótico se selecciona entre ácidos minerales, ácidos mono o dicarboxílicos C_{1-6} y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de dichos ácidos son ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico o clorhídrico, o ácidos acético, fórmico, oxálico o glioxílico. Más específicamente, dicho catalizador de ácido se selecciona entre ácidos fórmico, acético, glioxílico y nítrico y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la composición oligomérica se obtiene haciendo reaccionar los diversos componentes en agua y la composición oligomérica se obtiene por un procedimiento de etapa única en el que todos los reactivos son mezclados en conjunto o por un procedimiento de etapas múltiples en el que los reactivos se hacen reaccionar en conjunto posteriormente.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el oligómero se obtiene por un procedimiento donde todos los diversos componentes se hacen reaccionar en conjunto en agua, y el pH del medio de reacción final está comprendido preferentemente entre 6 y 9,5.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el oligómero se obtiene por un procedimiento de dos etapas. En una primera etapa, el componente de poliamina se hace reaccionar con el componente aldehído en un medio acuoso, a un pH básico. Después en una segunda etapa, se añade al medio de reacción el catalizador de ácido, para así funcionar a un pH ácido.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el pH de dicha primera etapa puede estar comprendido entre aproximadamente 7 y 10, o incluso entre aproximadamente 8,5 y 10. En todavía otro aspecto de la invención, la temperatura de la reacción de la primera etapa puede estar comprendida entre aproximadamente 20 °C y 80 °C, o incluso entre aproximadamente 40 °C y 80 °C.

En todavía otro aspecto de la invención, dicha primera etapa puede llevarse a cabo durante aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 4 horas (tiempo de reacción). Sin embargo, más específicamente, el tiempo de reacción de dicha primera etapa depende de la temperatura de la reacción, y su pH y puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 80 °C y a pH entre aproximadamente 8 y aproximadamente 10. Alternativamente dicho tiempo de reacción puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 2 horas, durante una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 80 °C y a pH entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9,5.

El pH de dicha primera etapa puede ajustarse típicamente añadiendo al medio de reacción una cantidad adecuada de hidróxido de sodio o de potasio.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, dicho catalizador de ácido se añade a la mezcla de reacción de la primera etapa en una cantidad suficiente para acidificar el último. El pH de dicha segunda etapa puede estar comprendido entre aproximadamente 4,0 y 6, o incluso entre aproximadamente 4,5 y 5,5. En todavía otro aspecto de la invención, la temperatura de la reacción de la primera etapa puede estar comprendida entre aproximadamente 40 °C y 100 °C, o incluso entre aproximadamente 50 °C y 90 °C.

En todavía otro aspecto de la invención, dicha segunda etapa puede llevarse a cabo durante aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 4 horas (tiempo de reacción). Sin embargo, más específicamente, el tiempo de reacción de dicha primera etapa depende de la temperatura de la reacción, y su pH y puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 2,5 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 80 °C y a pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 5,5. Alternativamente dicho tiempo de reacción puede estar comprendido, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 4 horas, para una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 80 °C y a pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 5,5.

Como puede notarse, el resultado de dicho procedimiento es una solución acuosa que comprende la composición oligomérica de la invención. Típicamente, la solución acuosa comprende entre aproximadamente un 30 % y un 70 % de la composición oligomérica (contenido de sólido), expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la solución.

Dicha solución acuosa puede usarse directamente para el procedimiento de preparación de las microcápsulas, como se describe además abajo, o puede secarse para proporcionar la composición oligomérica.

La dispersión de la etapa 2) comprende también al menos un reticulador el cual puede ser un di- o tri-isocianato (en el presente documento posteriormente también denominado un poliisocianato) y/o un compuesto en base a oxirano (en el presente documento posteriormente también denominado un polioxirano).

5 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, la dispersión comprende entre aproximadamente un 0,5 % y un 15 % de al menos un reticulador, el porcentaje se expresa en una base en p/p con relación al peso total de la dispersión, o incluso comprendido entre aproximadamente el 1 % y el 12 % de al menos un reticulador.

10 Con fines de claridad por “di- o tri-isocianatos aromáticos o alifáticos” se entiende aquí un compuesto hidrocarburo, que puede ser totalmente alifático o que comprende también un grupo aromático, el cual también posee dos o tres grupos isocianato.

15 Con fines de claridad, por “biuret, triuret” se entiende aquí un producto de auto-adición de dichos di- o tri-isocianatos aromáticos o alifáticos y los cuales comprenden el tri-radical HN-CO-N-CO-NH (grupo funcional biuret) o el tetra-radical HN-CO-N-CO-N-CO-NH (grupo funcional triuret). Dichos biurets o triurets son en general productos de reacción de agua con un di- o tri-isocianato. De manera similar, por “trímero” significa aquí un derivado de isocianurato de dichos di- o tri-isocianatos (es decir, un compuesto que comprende la porción 1,3,5-triazinan-2,4,6-triona). Por “aducto de trimetilol propano” se entiende aquí un isocianato el cual es un producto de reacción entre el di- o tri-isocianato y trimetilol propano.

20 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, puede hacerse mención de los siguientes di- o tri-isocianatos: diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno, diisocianato de tolueno, un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de tolueno (comercialmente disponible de Bayer bajo el nombre comercial Desmodur® L75), un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de xilileno (comercialmente disponible de Mitsui Chemicals bajo el nombre comercial Takenate® D-110N), un trímero de diisocianato de hexametileno, un trímero de diisocianato de isoforona, un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de hexametileno (disponible de Mitsui Chemicals) o un biuret de diisocianato de hexametileno (comercialmente disponible de Bayer bajo el nombre comercial Desmodur® N 100).

25 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, puede hacerse mención de los siguientes derivados de oxiran-2-ilmetilo: 1,3,5-tris(oxiran-2-ilmetil)-1,3,5-triazinan-2,4,6-triona, 4-(oxiran-2-ilmetoxi)-N,N-bis(oxiran-2-ilmetil)anilina, 1,3-bis(oxiran-2-ilmetoxi)benzoceno (también conocido como diglicidiléter de resorcinol), 1,2-bis(oxiran-2-ilmetoxi)etano (también conocido como diglicidiléter de etilenglicol) y 2,2'-(2-etil-2-((oxiran-2-ilmetoxi)metil)propan-1,3-diil)bis(oxi)bis(metilen)dioxirano (también conocido como triglicidiléter de trimetilolpropano).

30 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el reticulador es un di- o tri-isocianato.

35 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la dispersión puede comprender también un compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 (compuesto diamina) como se define anteriormente. Se cree que dicho compuesto ayuda a endurecer la cubierta de la microcápsula. La adición de dicho compuesto puede ser atractiva en particular cuando se usa un oligómero en el que la relación NH_{2tot}/CHO_{tot} es cercana al mínimo del intervalo especificado anteriormente.

40 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento de la invención, la dispersión de la etapa 2) comprende dicho compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 . Dicho compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 (compuesto diamina) puede ser urea, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina y mezclas de los mismos.

45 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, en la etapa 2) se añade una cantidad de compuesto diamina comprendida entre aproximadamente el 5 % y el 100 %, o incluso entre aproximadamente el 10 % y el 80 %, o alternativamente entre aproximadamente el 15 % y el 75 %, expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la resina. Se entiende claramente por una persona experta en la materia que solamente parte de dicho compuesto de diamina añadido se incorporará en la cubierta de la microcápsula.

50 Las maneras típicas para formar las dispersiones de la etapa 2) se conocen por una persona experta en la materia, y también se describen a continuación en el presente documento o en los Ejemplos a continuación. Típicamente, la dispersión puede obtenerse agitando los componentes hasta 24000 rpm para dispersar el aceite en agua (con agitador mecánico, ultra Turrax o microondas).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la presente invención, el pH de dicha dispersión puede ajustarse entre 4 y 9,5, antes de la etapa 3), por ejemplo añadiendo una cantidad apropiada de una base tal como hidróxido de sodio.

55 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, en la etapa 3) la dispersión se calienta a una temperatura comprendida entre 35 °C y 100 °C. En todavía otro aspecto de la invención, la

temperatura de dicha emulsión de dispersión está comprendida entre 50 °C y 90 °C. Dicho tratamiento térmico puede llevarse a cabo durante entre aproximadamente 0,5 horas y 6 horas. Más específicamente, el tiempo de calentamiento depende de la temperatura y el pH de dicha emulsión o dispersión, y por ejemplo puede estar comprendido entre aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 5 horas, por una temperatura comprendida entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 80 °C y a pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 9,5.

La Etapa 4) del procedimiento de la invención se entiende para detener el procedimiento de endurecimiento de la cubierta de la microcápsula de núcleo cubierta obtenida de este modo, y puede realizarse por cualquier procedimiento conocido. Típicamente, la dispersión puede enfriarse a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 10 ° y 30 °C, en general a temperatura ambiente. Dicha etapa 4) puede incluir opcionalmente una neutralización de la dispersión de este modo obtenida a un pH comprendido entre pH entre 6,5 y 7,5, por ejemplo añadiendo una cantidad apropiada de una base tal como hidróxido de sodio.

Uno puede añadir también a la dispersión de la invención de la etapa 4) algunos polímeros catiónicos. Los polímeros catiónicos preferidos tendrán densidades de carga catiónica de al menos 0,5 meq/g, más preferentemente al menos aproximadamente 1,5 meq/g, pero también preferentemente menos de aproximadamente 7 meq/g, más preferentemente menos de aproximadamente 6,2 meq/g. La densidad de carga catiónica de los polímeros catiónicos puede determinarse por el método Kjeldahl como se describe en la Farmacopea Estadounidense bajo ensayos químicos para determinación de Nitrógeno.

Los polímeros catiónicos preferidos se eligen de aquellos que contienen unidades que comprenden grupos de amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria que pueden ya sea formar parte de la cadena polimérica principal o pueden llevarse por un sustituyente lateral directamente conectado a este. El peso molecular promedio ponderado (Pm) del polímero catiónico es preferentemente entre 10.000 y 2 M Dalton, más preferentemente entre 50.000 y 1,5 M Dalton. Como ejemplos específicos, pueden citarse Salcare® SC60 (copolímero catiónico de cloruro de acrilamidopropiltrimonio y acrilamida, origen: BASF) o Luviquat®, tal como el PQ UN, FC 550 o Supreme (policuaternio-11 a 68 o copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidona de origen: BASF), o también el Jaguar® (C13S o C17, origen Rhodia).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, en la dispersión de la etapa 4) se añade una cantidad de copolímeros catiónicos comprendida entre aproximadamente un 0 % y un 60 %, o incluso entre aproximadamente un 5 % y un 40 %, expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la resina. Se entiende claramente por una persona experta en la materia que solamente parte de dichos copolímeros catiónicos añadidos será incorporada en/depositada en la cubierta de la microcápsula.

Uno puede añadir también a la dispersión de la invención de la etapa 4) una cantidad de urea o etilen urea la cual puede ser útil para depurar glioxal posiblemente libre en la suspensión. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, en la dispersión de la etapa 4) se añade una cantidad de urea o etilen urea comprendida entre aproximadamente un 0 % y un 10 %, o incluso entre aproximadamente un 1 % y un 5 %, expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la dispersión. Se entiende claramente por una persona experta en la materia que solamente parte de dichos copolímeros catiónicos añadidos serán incorporados en/depositados en la cubierta de la microcápsula.

Como se indica anteriormente, el resultado de dicho procedimiento es una dispersión acuosa (o suspensión) que comprende las microcápsulas de núcleo cubierta de la invención. Típicamente, la suspensión acuosa comprende entre el 10 % y el 60 % de cápsulas, expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la suspensión. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, la suspensión acuosa comprende entre un 20 % y un 55 % de cápsulas.

Dicha suspensión acuosa puede usarse directamente como un ingrediente perfumante, en particular para aplicaciones las cuales son de base acuosa, por ejemplo, un suavizante o un jabón líquido. Por lo tanto otro objeto de la presente invención es una suspensión acuosa que comprende las microcápsulas de la invención, por ejemplo una suspensión como se obtiene directamente a partir del procedimiento de preparación de las microcápsulas. Dicha suspensión puede comprender además algunos auxiliares de formulación, tales como agentes estabilizantes o de control de viscosidad, o incluso biocidas o bactericidas.

Alternativamente, la suspensión obtenida por los procedimientos descritos anteriormente puede someterse a un secado, como secado por pulverización, para proporcionar las microcápsulas como tal, es decir, en una forma en polvo. Se entiende que cualquier método convencional conocido por una persona experta en la materia para realizar dicho secado también es aplicable.

Por las razones expuestas anteriormente, otro objeto de la presente invención es una composición de materia como se obtiene, o puede obtenerse, por el procedimiento descrito anteriormente. Se entiende por una persona experta en la materia que dicha composición de materia comprende las microcápsulas de núcleo cubierta en forma seca o como una suspensión acuosa.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo cubierta, la cantidad del núcleo de aceite se considera típicamente entre el 40 % y el 98 % del peso total de las microcápsulas

(es decir, el peso de la dispersión menos el peso de agua). En todavía otro aspecto de la invención, dicho núcleo de aceite se considera entre el 70 % y el 95 %, o incluso entre el 80 % y el 90 %, del peso total de las microcápsulas.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de dichas microcápsulas de núcleo cubierta, la cantidad de la cubierta se considera típicamente entre el 2 % y el 60 % del peso total de las cápsulas. En todavía otro aspecto de la invención, dicha cubierta en base a oligómeros se considera entre el 5 % y el 30 %, o incluso entre el 10 % y el 20 %, del peso total de las microcápsulas.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, dichas microcápsulas de núcleo cubierta son aquellas obtenidas usando en el procedimiento de la invención una dispersión aceite en agua en las que el aceite es un aceite de perfume y que comprende

- 10 - al menos una composición oligomérica como se define anteriormente y que comprende un glioxalato;
- un reticulador, como se define anteriormente;
- opcionalmente al menos un poliol, como se define anteriormente;

y en las que se añade durante el procedimiento también al menos un compuesto C₁₋₄ que comprende dos grupos funcionales NH₂, como se define anteriormente (etapa 2 del procedimiento de la invención), es decir, un procedimiento que proporciona cápsulas de microcápsulas que comprenden glioxalato y que no comprenden un estabilizante.

Como se mencionó anteriormente, la invención se refiere al uso de una microcápsula de la invención como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un método para conferir, potenciar, mejorar, o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, cuyo procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de al menos una microcápsula de la invención. Por "uso de una microcápsula de la invención" ha de entenderse aquí también el uso de cualquier composición que contiene una microcápsula de la invención y la cual puede emplearse ventajosamente en la industria de la perfumería.

Dichas composiciones, las cuales en efecto pueden emplearse ventajosamente como ingredientes perfumantes, también son un objeto de la presente invención.

25 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición perfumante que comprende:

- i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de la invención, o una suspensión que contiene dicha microcápsula de la invención, como se define anteriormente;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado a partir del grupo que consiste en un vehículo de perfumería líquido y en una base de perfumería; y
- 30 iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Por "vehículo de perfumería" se entiende aquí un material líquido que es prácticamente neutro desde un punto de vista de perfumería, es decir, el cual no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes perfumantes.

Como vehículo de perfumería pueden citarse, como ejemplos no limitantes, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema de tensioactivo, o un disolvente comúnmente usado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes comúnmente usados en la perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, pueden citarse como ejemplos no limitantes disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato dietílico, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, los cuales son los más comúnmente usados. Para las composiciones las cuales comprenden tanto un vehículo de perfumería como una base de perfumería, otros vehículos de perfumería más adecuados, que aquellos previamente especificados, también pueden ser etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como aquellas conocidas bajo la marca comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o glicoléteres y ésteres de glicoléteres tales como aquellos conocidos bajo la marca comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Por "base de perfumería" se entiende aquí una composición que comprende al menos un co-ingrediente perfumante, como se define anteriormente. La expresión "adyuvante de perfumería" es como se define anteriormente.

Una composición de la invención que consiste en al menos una microcápsula de la invención y al menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la invención así como también una composición perfumante que comprende al menos una microcápsula de la invención, al menos un vehículo de perfumería, al menos una base de perfumería, y opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

50 Es útil mencionar aquí que la posibilidad para tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de una microcápsula de la invención es importante ya que permite al preparador de perfumes preparar acordes, perfumes, que poseen la tonalidad del olor de los varios compuestos de la invención, creando de este modo nuevas herramientas para su trabajo.

Adicionalmente, las microcápsulas de núcleo cubierta de la invención también pueden usarse ventajosamente en

todos los campos de la perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para impartir positivamente o modificar el olor de un producto de consumo en el cual dichas microcápsulas de la invención son añadidas. Consecuentemente, un producto de consumo perfumante el cual comprende:

- 5 i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de la invención, como se define anteriormente; y
 ii) una base de consumo de perfumería;

también es un objeto de la presente invención.

El compuesto de la invención puede añadirse como tal o como parte de una composición perfumante de la invención.

10 Con fines de claridad, ha de mencionarse, por “producto de consumo perfumante” significa un producto de consumo el cual se espera suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras es un producto de consumo perfumado. Con fines de claridad, se ha mencionado que, por “base de consumo de perfumería” significa aquí la formulación funcional, así como también opcionalmente los agentes de beneficio adicional, que corresponden a un producto de consumo el cual es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera suministre un olor agradable a la superficie a la cual es aplicado (por ejemplo, piel, cabello, textil o superficie doméstica). En otras
 15 palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como también opcionalmente los agentes de beneficio adicional, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo, un detergente, o un refrescante de aire, y una cantidad eficaz olfativa de al menos una microcápsula de la invención.

20 La naturaleza y tipo de los constituyentes de la base de consumo de perfumería no garantizan una descripción más detallada aquí, lo cual en cualquier caso podría no ser exhaustivo, la persona experta es capaz de seleccionarlos con base en su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

25 Los ejemplos no limitantes de base de consumo de perfumería adecuados pueden ser un perfume, tal como un perfume fino, una colonia o una loción para después de afeitarse; un producto para el cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, agua para planchar, un papel, o un
 30 blanqueador; un producto para el cuidado corporal, tal como un producto para el cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación colorante o un pulverizador para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema depiladora o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, espuma para baño o ducha, aceite o gel, o un producto higiénico); un producto para el cuidado del
 35 aire, tal como un refrescante de aire o un refrescante de aire en polvo “listo para usar”; o un producto para el cuidado del hogar, tal como un paño, un detergente para platos o un detergente para superficies duras.

De acuerdo con una realización de la invención, la base de perfumería funcional o fina está en la forma de un producto para el cuidado de los tejidos, el cabello o el hogar, tales como un suavizante de tejidos, un detergente o un champú.

35 Las proporciones en las cuales las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden incorporarse en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un intervalo amplio de valores. Estos valores son dependientes de la naturaleza del artículo a ser perfumado y del efecto organoléptico deseado así como también de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando las microcápsulas de acuerdo con la invención son mezcladas con co-ingredientes perfumantes, disolventes o aditivos comúnmente usados en la técnica.

40 Por ejemplo, en el caso de composiciones perfumantes, las concentraciones típicas están en el orden del 0,1 % a 50 % en peso, o incluso más, de las microcápsulas de la invención con base en el peso de la composición en las cuales son incorporadas. Las concentraciones inferiores que estas, tales como en el orden del 0,01 % al 5 % en peso, pueden usarse cuando estas microcápsulas son incorporadas en artículos perfumados, el porcentaje es relativo al peso del artículo.

Ejemplos

45 La invención será ahora descrita en más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas están indicadas en grados centígrados (°C).

50 TGA: El contenido sólido de resinas se midió con un analizador termogravimétrico (Mettler-Toledo TGA/SDTA851^e) equipado con una microbalanza (exactitud: 1 µg) y un horno preciso que tiene un volumen interno de 35 ml, bajo un flujo de nitrógeno constante de 20 ml/min. La resina (10 mg) se introdujo en un recipiente de aluminio de 40 µl. La medición inició de 25 °C a 100 °C a 5 °C/min, permaneció a 100 °C durante 1 h, y finalmente a 200 °C a 10 °C/min. El contenido de sólidos se determinó haciendo la relación entre el peso de la muestra (meseta) y el peso inicial en el
 55 crisol.

El rendimiento de la cápsula se evaluó a 50 °C (Figuras 1a-6a) y 280 °C (Figuras 6b-10b) o 300 °C (Figuras 9a-10b) con un analizador termogravimétrico similar. La evaporación del perfume se midió como una función de tiempo. La dispersión de las microcápsulas (10 mg) se introdujo en un recipiente de alúmina de 70 µl. La medición a 50 °C inició de 25 °C a 50 °C a 5 °C/min, y después permaneció a 50 °C durante 4 h. La medición a 280 °C inició de 25 °C a 280 °C a 5 °C/min, y después permaneció a 280 °C durante 1 h y 5 min. La medición a 300 °C inició de 25 °C a 300 °C a

5 °C/min, y después permaneció a 300 °C durante 1 h. Una evaporación más lenta del aceite de perfume con un perfil de persistencia duradera se relacionó con una cápsula más estable.

TOF-MS: El análisis de las composiciones de la resina se llevó a cabo por cromatografía líquida, con un detector TOF-MS (Alta Resolución de TOF > 10000, *sistema Agilent 1200 HPLC sistema Agilent G1969A MS TOF* compuesto por una fuente Multimodal APCI + ESI) compuesto por un administrador de disolvente binario (o bomba G1312b), y un Auto muestreador (G1329a). Este detector TOF puede analizar el producto que tiene un peso molecular hasta 3000 g/mol. Los análisis se llevaron a cabo en solución acuosa de ácido fórmico al 0,1 % en peso a TA sin columnas. Procedimiento Convencional: Premezcla de agua: Ácido fórmico al 0,1 % (Biosolve ° 23244125 ULC/MSD lote 550361). HPLC: 0,5 ml/min, volumen de inyección: 1 µl con muestreador welplate (sin columna), temperatura del termostato: 60 °C (+/- 0,1 °C). Se realizó una ejecución de blanco entre cada muestra.

MSP: Electro pulverizado multi modo (ESI) + APCI Pos LCMMSD Alta Resolución TOF 3 ppm adq. Fuente: Modo Positivo, Voltaje de Carga 2000 V, V cap 2500 V, Corona 4 µA, gas secante N₂, 5 l/min a 325 °C, nebulizador 30 psig a 200 °C. Fragmentador: 140 a 320 V. Intervalo de barrido: 103 a 3000, patrón en línea para ajuste de masas.

SEC: Las soluciones de resinas (0,5 % en peso) se analizaron por cromatografía de exclusión de tamaño en ácido fórmico 0,1 % en peso y solución acuosa de acetato de amonio 0,05M (fase móvil, pH=4,70). Los análisis se llevaron a cabo a 30 °C con un flujo de 0,45 ml/min, usando un Automuestreador y Bomba-LC ThermoFinnigan Surveyor (20 µl inyectado). La columna usada se suministró por TOSOH BIOSCIENCE (TSKgel Super AW2500 6,0 mm ID, 15,0 cm l, resina de polivinilo). Los pesos moleculares se midieron usando un detector UV/VIS ThermoFinnigan Surveyor y un detector de índice refractivo SpectraSystem RI-150 (35 °C). Los detectores fueron calibrados con patrón de poli(etilenglicol) de 106 a 1982 g/mol.

Materiales: 2,2-dimetoxietanal (DME), oxalaldehído (glioxal, GY), y ácido 2-oxoacético (ácido glioxílico, AGY) se usaron como soluciones acuosas al 60 %, 40 % y 50 % en p/p, respectivamente. 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (Melamina, M), urea y 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina (guanazol, T, pureza = 88,6 %) se usaron como se recibieron. Ambergum® 1221 se usó como una solución al 2 % en p/p en agua. Alcapsol 144 se disolvió en agua al 20 % en p/p. Hidróxido de sodio (NaOH) se disolvió en agua al 30 % en p/p. Ácido nítrico se usó como una solución al 30 % en p/p en agua. Ácido fórmico (Aldrich, Suiza) se usó como se recibió.

Ejemplo 1

Preparación de oligómeros de acuerdo con la invención

Composición oligomérica n.º 1: En un matraz de fondo redondo de 50 ml, urea (2,66 g), se añadieron 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (1,86 g), 2,2-dimetoxiacetaldehído (60 % en p/p en agua, 2,54 g), y oxalaldehído (40 % en p/p en agua, 8,58 g) en agua desmineralizada (20,00 g). El pH, a 5,80-6,00, se ajustó con hidróxido de sodio (30 % en p/p en agua, 0,36 g) a pH=9-10, La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos para dar una solución (pH=6,70-7,00). Después se añadió ácido nítrico (30 % en p/p en agua, 2,00 g) para fijar el pH a 4,50-4,70.

Compuesto	Cantidad (g)	n (mol)	eq.	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH _{2tot} /CH _{tot}
Melamina	1,86	14,7	1	1/3		1/1
Urea	2,66	44,3	3			
DME	2,54	14,7	1	4/1		
GY	8,58	59,1	4			

Composición oligomérica n.º 2: En un matraz de fondo redondo de 50 ml, se añadieron oxalaldehído (40 % en p/p en agua, 2,11 g), 2,2-dimetoxiacetaldehído (60 % en p/p en agua, 1,68 g), ácido 2-oxoacético (50 % en p/p en agua, 0,72 g), y 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (1,11 g) en agua desmineralizada (1,90 g). El pH se ajustó con hidróxido de sodio (30 % en p/p en agua, 1,04g) de 2,47 hasta 9,56, La mezcla se calentó a 45 °C durante 25 minutos para dar una solución (pH=9,10). Después se añadió el agua desmineralizada (8,35 g) y la resina se agitó durante 5 min (pH=9,09).

Compuesto	Cantidad (g)	n (mol)	Relación GY/DME/AGY	Relación NH _{2tot} /CH _{tot}
DME	1,68	9,69	3/2/1	1/1,65
GY	2,11	14,55		
AGY	0,72	4,85		
Melamina	1,11	8,78		

Composición oligomérica n.º3: En un matraz de fondo redondo de 50 ml, urea (2,66 g), se añadieron 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (1,86 g), 2,2-dimetoxiacetaldehído (60 % en p/p en agua, 2,54 g), y oxalaldehído (40 % en p/p en agua, 3,76 g en agua desmineralizada (20,00 g). El pH, a 5,50, se ajustó con hidróxido de sodio (30 % en p/p en agua, 0,10 g) a pH=9,20. La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 minutos para dar una solución (pH=6,70-7,00). Después se añadió ácido nítrico (30 % en p/p en agua, 2,00 g) para fijar el pH a 4,50.

Compuesto	Cantidad (g)	n (mmol)	eq,	Relación M/U	Relación GY/DME	Relación NH ₂ tot/CH _{tot}
Melamina	1,86	14,7	1	1/3		2/1
Urea	2,66	44,3	3			
DME	2,54	14,7	1	1,77/1		
GY	3,76	25,9	1,77			

- 5 *Composición oligomérica n.º 4:* En un matraz de fondo redondo de 50 ml, se añadieron oxalaldehído (40 % en p/p en agua, 0,87 g), 2,2-dimetoxiacetaldehído (60 % en p/p en agua, 1,38 g), ácido 2-oxoacético (50 % en p/p en agua, 0,59 g) y glutaraldehído (25 % en p/p en agua, 2,37 g), y 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (0,91 g) en agua desmineralizada (1,60 g). El pH se ajustó con hidróxido de sodio (30 % en p/p en agua, 0,89 g) de 2,21 a 9,45. La mezcla se calentó a 45 °C durante 25 minutos para dar una solución (pH=8,73). Después se añadió el agua desmineralizada (6,80 g) y la resina se agitó durante 5 min.

Compuesto	Cantidad (g)	n (mmol)	Relación NH ₂ tot/CH _{tot}
DME	1,38	7,96	1/1,65
GY	0,87	6,00	
Glutaraldehído	2,37	5,93	
AGY	0,59	3,99	
Melamina	0,91	7,22	

- 10 *Composición oligomérica n.º 5:* En un matraz de fondo redondo de 50 ml, se añadieron oxalaldehído (40 % en p/p en agua, 1,90 g), 2,2-dimetoxiacetaldehído (60 % en p/p en agua, 1,68 g), ácido 2-oxoacético (50 % en p/p en agua, 0,72 g) y glutaraldehído (25 % en p/p en agua, 0,58 g), y 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (1,11 g) en agua desmineralizada (1,90 g). El pH se ajustó con hidróxido de sodio (30 % en p/p en agua, 0,87 g) de 2,21 a 9,45. La mezcla se calentó a 45 °C durante 25 minutos para dar una solución (pH=8,73). Después se añadió el agua desmineralizada (8,40 g) y la resina se agitó durante 5 min.

Compuesto	Cantidad (g)	n (mmol)	Relación NH ₂ tot/CH _{tot}
DME	1,68	9,69	1/1,65
GY	1,90	13,10	
Glutaraldehído	0,58	1,45	
AGY	0,72	4,86	
Melamina	1,11	8,80	

15

Ejemplo 2

Preparación de microcápsulas con poliisocianatos

Composición de aceite de perfume:

Materia Prima	Cantidad (g)
Romascone® ¹⁾	4,0
Verdox® ²⁾	4,0
Lorysia® ³⁾	4,0
Lilial® ⁴⁾	4,0
Salicilato de hexilo	4,0

1) 2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexancarboxilato de metilo; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 2) acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexilo; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.
 3) acetato de 4-(1,1-dimetiletil)-1-ciclohexil; origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza
 4) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen: Givaudan SA, Vernier, Suiza

- 20 *A: Preparación de microcápsulas con la composición oligomérica n.º 1*

Protocolo general: La solución de la composición oligomérica n.º 1 (38 g) se disolvió en una solución de

Ambergum® 1221 (un "poliol") y guanazol (un compuesto diamina C_{1,4}). Se añadió una solución de aceite de perfume y poliisocianato y se emulsionó con Ultra-Turrax a 24.000 rpm durante 2 min (pH = 5,00-5,60). La mezcla de reacción se calentó a 60 °C u 80 °C durante 4 horas, después se enfrió descendentemente a temperatura ambiente (pH = 5,00-5,50). La suspensión de las microcápsulas se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (30 % en peso en agua).

5

Microcápsula 1: microcápsulas preparadas en presencia de Desmodur® N100 como poliisocianato y Ambergum® 1221 como poliol

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,8 % en peso en agua)	38	6,8
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	60	0,8
Guanazol	4	2,7
Aceite de perfume	40	26,6
Desmodur® N100 (un poliisocianato)	7,45	5,0
Agua	Hasta equilibrio	58,1
Total	150,17	100

Microcápsula 2: microcápsulas preparadas en presencia de Desmodur® N100 como poliisocianato y Blanose™ 12M8P como poliol

10

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,8
Poliol (Blanose™ 12M8P, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,7
Aceite de perfume	30	26,6
Desmodur® N100 (un poliisocianato)	5,6	5,0
Agua	Hasta equilibrio	58,1
Total	112,7	100

Microcápsula 3: microcápsulas preparadas en presencia de diisocianato de hexametileno

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,9
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,7
Aceite de perfume	30	27,1
Diisocianato de hexametileno	3,93	3,5
Agua	Hasta equilibrio	59,0
Total	110,74	100

Microcápsula 4: microcápsulas preparadas en presencia de Takenate® D-110N

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,2	6,5
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,5
Aceite de perfume	30	25,4
Tanake® D-100N (un poliisocianato)	10,9	9,2
Agua	Hasta equilibrio	55,6
Total	118,1	100

Microcápsula 5: microcápsulas preparadas en presencia de diisocianato de isoforona

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,6
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,5
Aceite de perfume	30	25,8
Diisocianato de isoforona	9	7,7
Agua	Hasta equilibrio	56,6
Total	116,2	100

B: Preparación de microcápsulas con la composición oligomérica n.º 2

- 5 Protocolo general: Una solución de la composición oligomérica n.º 2 (16,9 g) se introdujo en un reactor de 200 ml en presencia de guanazol (un compuesto de diamina C₁₋₄, 0,98 g) y agua desmineralizada (32,5 g, pH = 9,00-9,50). Una solución de aceite de perfume y poliisocianato (21,00 g) se añadió y emulsionó con Ultra-Turrax a 21500-24000 rpm durante 2 min (pH=8,50-9,00). El pH se ajustó a 5,00-5,50 con ácido fórmico (30 % en p/p en agua). La mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante 4 h, se enfrió descendientemente a temperatura ambiente (pH = 5,50-6,00). La suspensión de las microcápsulas se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (30 % en peso en agua).

- 10 *Microcápsula 6:* microcápsulas preparadas en presencia de Desmodur® N100

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (19,6 % en peso en agua)	16,9	4,5
Guanazol	0,98	1,3
Aceite de perfume	21,0	28,6
Desmodur® N100 (un poliisocianato)	1,81	2,5
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,14	0,06
Agua	Hasta equilibrio	63,04
Total	73,44	100

Microcápsula 7: microcápsulas preparadas en presencia de diisocianato de isoforona

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (19,6 % en peso en agua)	16,9	4,5
Guanazol	0,98	1,3
Aceite de perfume	21,0	28,4
Diisocianato de isoforona	2,17	2,9
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,18	0,07
Agua	Hasta equilibrio	62,83
Total	73,86	100

Microcápsula 8: microcápsulas preparadas en presencia de diisocianato de hexametileno

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (19,6 % en peso en agua)	17,0	4,5
Guanazol	0,98	1,3
Aceite de perfume	21,0	28,6
Diisocianato de hexametileno	1,64	2,2
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,19	0,08
Agua	Hasta equilibrio	63,32

(continuación)

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Total	73,46	100

Microcápsula 9: microcápsulas preparadas en presencia de Takenate® D-110N

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (19,6 % en peso en agua)	16,9	4,5
Guanazol	0,98	1,3
Aceite de perfume	21,0	28,3
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	2,64	3,6
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,16	0,06
Agua	Hasta equilibrio	62,24
Total	74,33	100

5 *Microcápsula 10:* microcápsulas preparadas en presencia de Takenate® como poliisocianato y Ambergum® 1221 como poliol

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (19,6 % en peso en agua)	33,97	4,4
Guanazol	1,96	1,3
Aceite de perfume	42,0	28,0
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	5,28	3,5
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,42	0,08
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	66,38	0,89
Agua	Hasta equilibrio	61,83
Total	150,01	100

Microcápsula 11: microcápsulas preparadas en presencia de Takenate® D-110N como poliisocianato, Ambergum® 1221 como poliol y carbonato de Guanidina como un compuesto diamina

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (19,6 % en peso en agua)	16,63	4,37
Carbonato de guanidina	0,89	1,19
Aceite de perfume	21,00	28,1
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	2,64	3,54
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,21	0,08
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	33,19	0,89
Agua	Hasta equilibrio	61,83
Total	74,56	100

10

C: Preparación de microcápsulas con la composición oligomérica n.º 3

Protocolo general: La solución de la composición oligomérica n.º 3 (32,9 g) se disolvió en una solución de Ambergum® 1221 (un "poliol") y guanazol (un compuesto de diamina C_{1,4}). Se añadió una solución de aceite de perfume y poliisocianato y se emulsionó con Ultra-Turrax a 24000 rpm durante 2 min (pH = 5,00-5,60). La mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante 4 horas, después se enfrió descendientemente a temperatura ambiente (pH = 5,00-5,50).

15

Microcápsula 12: microcápsulas preparadas en presencia de Takenate® D-110N como poliisocianato y Ambergum® 1221 como poliol

ES 2 683 315 T3

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 3 (24,8 % en peso en agua)	32,9	5,4
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	60	0,8
Guanazol	4	2,6
Aceite de perfume	40	26,4
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	14,54	9,6
Agua	Hasta equilibrio	55,2
Total	151,44	100

D: Preparación de microcápsulas 13 con la composición oligomérica n.º 4

5 Protocolo general: La solución de la composición oligomérica n.º 4 (15,41 g) se disolvió en una solución de Ambergum® 1221 (un "poliol") y guanazol (un compuesto de diamina C_{1,4}). Se añadió una solución de aceite de perfume y poliisocianato y se emulsionó con Ultra-Turrax a 24000 rpm durante 2 min (pH = 5,22). La mezcla de reacción se calentó a 45 °C durante 1 h, a 60 °C durante 1 h, a 80 °C durante 3 h y finalmente se enfrió descendentemente a temperatura ambiente (pH = 5,00-5,50).

Microcápsula 13: microcápsulas preparadas en presencia de Takenate® D-110N como poliisocianato y Ambergum® 1221 como poliol

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 4 (21,0 % en peso en agua)	15,41	4,62
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	27,22	0,78
Guanazol	0,80	1,14
Aceite de perfume	25,83	36,87
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	2,17	3,10
Agua	Hasta equilibrio	53,49
Total	70,06	100

10

E: Preparación de microcápsulas 14 con la composición oligomérica n.º 5

15 Protocolo general: La solución de la composición oligomérica n.º 5 (xxx g) se disolvió en una solución de Ambergum® 1221 (un "poliol") y guanazol (un compuesto de diamina C_{1,4}). Se añadió una solución de aceite de perfume y poliisocianato y se emulsionó con Ultra-Turrax a xxx rpm durante xxx min (pH = 5,00-5,60). La mezcla de reacción se calentó a 45 °C durante 1 h, a 60 °C durante 1 h, a 80 °C durante 3 h y finalmente se enfrió descendentemente a temperatura ambiente (pH = 5,00-5,50).

Microcápsula 14: microcápsulas preparadas en presencia de Takenate® D-110N como poliisocianato y Ambergum® 1221 como poliol

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 5 (21,2 % en peso en agua)	17,16	4,84
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	33,19	0,88
Guanazol	0,98	1,30
Aceite de perfume	21,00	27,93
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	2,64	3,51
Agua	Hasta equilibrio	61,54
Total	75,18	100

20 Ejemplo 3

Preparación de microcápsulas con polioxirano

A: Preparación de microcápsulas con la composición oligomérica n.º 1

5 Protocolo general: La solución de la composición oligomérica n.º 1 (38 g) se disolvió en una solución de Ambergum® 1221 (un "poliol") y guanazol (un "compuesto diamina C₁₄"). Una solución de aceite de perfume y polioxirano se añadió y emulsionó con Ultra-Turrax a 24000 rpm durante 2 min (pH = 5,00-5,60). La mezcla de reacción se calentó a 60 °C u 80 °C durante 4 horas, después se enfrió descendientemente a temperatura ambiente (pH = 5,00-5,50). La suspensión de las microcápsulas se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (30 % en peso en agua).

Microcápsula 15: microcápsulas preparadas en presencia de diglicidiléter de etilenglicol (un polioxirano)

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,7
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,6
Aceite de perfume	30	26,4
Diglicidiléter de etilenglicol (un polioxirano)	7	6,2
Agua	Hasta equilibrio	57,3
Total	113,6	100

Microcápsula 16: la mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 4 horas

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,7
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3,0	2,6
Aceite de perfume	30	26,4
Diglicidiléter de etilenglicol (un polioxirano)	7,0	6,2
Agua	Hasta equilibrio	57,3
Total	113,6	100

10

Microcápsula 17: microcápsulas preparadas en presencia de diglicidiléter de resorcinol

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,6
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3,0	2,6
Aceite de perfume	30	25,9
Diglicidiléter de resorcinol (un polioxirano)	9,0	7,8
Agua	Hasta equilibrio	56,3
Total	115,9	100

Microcápsula 18: microcápsulas preparadas en presencia de diglicidiléter de resorcinol a 80 °C durante 4 h

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,6
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3,0	2,6
Aceite de perfume	30	25,9
Diglicidiléter de resorcinol (un polioxirano)	9,0	7,8
Agua	Hasta equilibrio	56,3
Total	115,8	100

Microcápsula 19: microcápsulas preparadas en presencia de triglicidiléter de trimetilolpropano

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,7
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,6
Aceite de perfume	30	26,1
Triglicidiléter de trimetilolpropano (un polioxirano)	8,1	7,0
Agua	Hasta equilibrio	56,0
Total	115,1	100

Microcápsula 20: microcápsulas preparadas en presencia de triglicidiléter de trimetilolpropano a 80 °C durante 4 h

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	6,7
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,6
Aceite de perfume	30	26,1
Triglicidiléter de trimetilolpropano (un polioxirano)	8,1	7,0
Agua	Hasta equilibrio	56,8
Total	115,0	100

5 **B: Preparación de microcápsulas con la composición oligomérica n.º 2**

10 *Microcápsula 21:* La composición oligomérica n.º 2 (16,9 g) se introdujo en un reactor de 200 ml en presencia de guanazol (un "compuesto de diamina C₁₋₄", 0,98 g) y agua desmineralizada (32,5 g, pH = 8,33). Una solución de aceite de perfume (21,00 g) y triglicidiléter de trimetilolpropano (1,97 g) se añadió y se emulsionó con Ultra-Turrax a 24000 rpm durante 2 min (pH = 7,75). El pH se ajustó con ácido fórmico (30 % en p/p en agua, 0,16 g, pH=5,34). La mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 4 h, y finalmente se enfrió descendientemente a t.a. (pH = 5,67). La suspensión de las microcápsulas se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (30 % en peso en agua).

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (26,9 % en peso en agua)	16,9	4,5
Guanazol	0,98	1,3
Aceite de perfume	21,0	28,5
Triglicidiléter de trimetilolpropano (un polioxirano)	1,97	2,7
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,14	0,06
Agua	Hasta equilibrio	62,94
Total	73,61	100

Ejemplo 4

Microcápsulas de acuerdo con la técnica anterior (comparación)

15 **A: microcápsulas obtenidas usando la composición oligomérica del documento PC/IB2011/052700 de la técnica anterior y el procedimiento de la invención**

Microcápsula Comparativa 1: preparación con la composición oligomérica n.º 1

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	38	7,1
Poliol (Ambergum® 1221, 2 % en peso en agua)	60	0,8
Guanazol	4	2,8

(continuación)

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Aceite de perfume	40	28
Agua	Hasta equilibrio	61,3
Total	142,68	100

Microcápsula Comparativa 2: preparación con la composición oligomérica n.º 1 y Blanose™ 12M8P (un “poliol”, 2 % en p/p en agua, 45,00 g), usado en lugar de Ambergum® 1221

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 1 (26,9 % en peso en agua)	28,5	7,2
Poliol (Blanose™ 12M8P, 2 % en peso en agua)	45	0,8
Guanazol	3	2,8
Aceite de perfume	30	28,0
Agua	Hasta equilibrio	61,2
Total	107,1	100

5

Microcápsula Comparativa 3: preparación con la composición oligomérica n.º 2

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Composición oligomérica n.º 2 (19,6 % en peso en agua)	16,9	4,6
Guanazol	0,98	1,4
Aceite de perfume	21,0	29,3
Ácido fórmico (30 % en peso en agua)	0,24	0,1
Agua	Hasta equilibrio	64,6
Total	71,73	100

B: microcápsulas obtenidas usando la composición oligomérica del documento WO 2009/100553 de la técnica anterior y el procedimiento de la invención

10 *Composición oligomérica:* de acuerdo con el documento WO 2009/100553 de la técnica anterior

En un matraz de fondo redondo de 250 ml, melamina (11,2 g, 89 mmol) y DME (30,8 g, 178 mmol) se disolvieron en agua (3,7 g, 205 mmol). El pH se ajustó con 0,27 g de hidróxido de sodio (pH=9,53). La mezcla se calentó a 60 °C durante 2 h para dar una solución. Después, se añadió ácido fórmico (1,02 g, 22 mmol) para fijar el pH a 4,50. La mezcla se calentó a 60 °C durante 4 h. La solución se almacenó en el refrigerador (pH = 4,23). PM=350 g/mol (medido por SEC).

15

Tabla: Relación de los diversos materiales de partida

Compuesto	Cantidad (g)	n (mol)	eq.	Relación NH ₂ tot/CH _{tot}
Melamina	11,2	89	1	3/2
DME	30,8	178	2	

Cápsulas comparativas 4: En un reactor de 200 ml, estabilizante coloidal (Gantrez® AN-119BF, 0,81 g) y poliol (2 g, Resorcinol, 30 % en agua) se disolvieron en agua (25,00 g) y se añadieron en la composición oligomérica (5,51 g). Se añadió aceite de perfume (20,00 g) y la mezcla de reacción se sometió a cizalla con Ultra Turrax a 21000 rpm durante 2 minutos. La mezcla de reacción después se agitó a 300 r.p.m. y se calentó a 45 °C durante 1 h después a 60 °C durante 1 h, y finalmente a 75 °C durante 3 h. La suspensión resultante se enfrió descendientemente (pH=5,39) y se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio (30 % en agua, 0,35 g, pH=6,70).

20

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Estabilizador coloidal (Gantrez® AN-119BF)	0,81	1,5

(continuación)

Materia Prima	Cantidad (g)	% (p/p)
Poliol (Resorcinol, 30 % en agua)	2,00	1,1
Agua desmineralizada	Hasta equilibrio	56,4
Composición oligomérica (~53,9 % en agua)	5,51	4,2
Aceite de perfume	20,00	36,8
Total	56,67	100

Ejemplo 5

5 Se añadieron soluciones acuosas de copolímeros catiónicos a cápsulas aniónicas al final de la síntesis. Los copolímeros se listan a continuación.

Código	Copolímeros	Proveedor	Solución en agua (% en peso)	Pm (g/mol)	Actividad catiónica (meq/g)
A	Salcare SC 60	BASF	3	1.000.000	1,9
B	Luviquat PQ 11	BASF	20	1.000.000	0,8
c	Luviquat Excellence	BASF	40	40.000	6,1
D	Luviquat FC 550	BASF	40	80.000	3,3
E	Luviquat FC 370	BASF	40	100.000	2,0
F	Luviquat Style	BASF	20	400.000	3,0
G	Sensomer CI 50	Lubrizol	32	2.000.000	desconocido
H	Sensomer CT 400	Lubrizol	1,2	desconocido	3,0
I	Sensomer CT 250	Lubrizol	1,2	desconocido	1,9
J	Jaguar C17	Rhodia	1	desconocido	desconocido
K	Jaguar C162	Rhodia	1	desconocido	desconocido
L	Jaguar Excel	Rhodia	1	desconocido	desconocido
M	Jaguar C14 S	Rhodia	1	desconocido	desconocido

Se añadieron diferentes cantidades de soluciones de copolímero a 5 g de dispersiones de microcápsulas y se midió el potencial zeta de las dispersiones. La concentración más baja de cada polímero que proporciona una diferencia de potencial positiva se registró a continuación.

10 En presencia de microcápsulas 10:

Copolímero	Cantidad de solución de copolímero (g)	Concentración (% en peso)	Potencial zeta (mV)
Ninguno			-37
Salcare SC 60	4,660	1,45	+26
Luviquat PQ 11	0,700	2,46	-1
Luviquat Excellence	0,175	1,35	+31
Luviquat FC 550	0,175	1,35	+20
Luviquat FC 370	0,350	2,62	+21
Luviquat Style	0,700	2,46	+44
Sensomer CI 50	0,872	4,75	+14
Sensomer CT 400	11,660	0,84	+38
Sensomer CT 250	11,660	0,84	+31
Jaguar C17	20,970	0,81	+ 11
Jaguar C162	34,950	0,87	+7
Jaguar Excel	27,960	0,85	+7
Jaguar C14 S	27,960	0,85	+3

En presencia de microcápsula 12:

Copolímero	Cantidad de solución de copolímero (g)	Concentración (% en peso)	Potencial zeta (mV)
Ninguno			-49
Salcare SC 60	2,330	0,95	+17
Luviquat PQ 11	0,700	2,46	+16
Luviquat Excellence	0,175	1,35	+48
Luviquat FC 550	0,175	1,35	+36
Luviquat FC 370	0,175	1,35	+26
Luviquat Style	0,350	1,31	+37
Sensomer CI 50	0,654	3,70	+18
Sensomer CT 400	5,83	0,65	+19
Sensomer CT 250	5,83	0,65	+16
Jaguar C17	13,98	0,74	+7
Jaguar C162	20,97	0,81	+2
Jaguar Excel	20,97	0,81	+6
Jaguar C14 S	20,97	0,81	+4

Ejemplo 6

Uso en la aplicación de las microcápsulas de la invención

- 5 • *Aplicación de lavado corporal*

Tabla: Formulación de lavado corporal

Ingredientes	% en p/p
1. Agua desionizada	58,40
2. Polímero Carbopol® Aqua CC Polímero cruzado de Poliácido-1 (Noveon)	8,00
3. Ácido cítrico (40 % de solución acuosa)	0,50
4. Zetesol AO 328 U Pareth Sulfato de Sodio C12-C15 (Zschimmer & Schwartz)	25,00
5. Tego® Betaína F 50 Cocamidopropil Betaína (Goldschmidt AG)	4,00
6. Glydant™ Más Líquido DMDH Hidantoína y Butilcarbamato de Yodopropinilo (Lonza)	0,10
7. Cloruro de sodio (20 % de solución acuosa)	4,00

- 10 Se introdujeron cápsulas en la formulación de Lavado Corporal para obtener una concentración de perfume al 0,2 % en p/p. Las dispersiones se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas. La formulación de lavado corporal (1 ml) se diluyó en agua (4 ml) y después se extrajo con isooctano que contiene 1,4-dibromobenceno como el patrón interno (5 ml). Las soluciones orgánicas se analizaron después por GC para medir la fuga de perfume. Los resultados en la fuga del aceite de las microcápsulas (%) se obtienen a partir de la ecuación 1:

$$\text{Fuga de aceite (\%)} = 100 \times \frac{\text{masa de aceite detectado en la fase acuosa}}{\text{masa de aceite introducido en la dispersión}} \quad (1)$$

Los valores correspondientes se informan en la siguiente tabla con un error medio del 5 %:

			25 °C					40 °C				
Ejemplo	Microcápsulas	t ₀	1s	2s	4s	8s	12s	1s	2s	4s	8s	12s
2A	1	2	2	0.5	1	2	1	2	0.4	2	1	1
	2	2	0	2	2	1	2	0	1	2	1	2
	3	1	2	3	3	5	7	9	9	7	11	13
	4	2	1	2	1	1	2	1	1	1	1	2
	5	2	3	3	6	7		20	17	17	24	
2B	6	2	2	2	2	1	1	2	2	3	2	1
	7	2	16	16	24	--	--	54	62	--	--	--
	8	2	5	7	7	10	10	15	25	24	30	--
	9	1	1	1	2	2	1	1	2	2	2	1
	10	0	0	--	--	--	--					
	11	0	0	--	--	--	--					
2E	14	0	0	--	--	--	--					
3A	18	2	27	31	--	--	--	34	40	--	--	--
4	Microcápsula comparativa 1	4	90	--	--	--	--	100	--	--	--	--
	Microcápsula comparativa 2	2	75	--	--	--	--	44	--	--	--	--
	Microcápsula comparativa 3	2	76	--	--	--	--	95	--	--	--	--
	Microcápsula comparativa 4	42	--	--	--	--	--	100	--	--	--	--

s = semana / -- = Medición detenida

Como puede verse, todas las microcápsulas de la invención son más estables hacia la fuga de aceite después del almacenamiento cuando se compara con las microcápsulas de la técnica anterior las cuales están libres de CH₂O.

5 • *Aplicación de suavizante*

Se diluyeron microcápsulas en un suavizante de tejidos (composición: Etapaantex® VK90 (Etapaan) al 16,5 %, cloruro de calcio al 0,2 %, agua al 83,3 %) para obtener una concentración de perfume al 0,8 % en p/p. Las dispersiones se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Una alícuota de suavizante (1 ml) se diluyó en agua (4 ml) y después se extrajo con isooctano (5 ml) que contiene 1,4-dibromobenceno como el patrón interno (150 mg/l). Las soluciones orgánicas entonces se analizaron por GC para medir la fuga de perfume. Los resultados en la fuga del aceite de las microcápsulas (%) se obtienen a partir de la ecuación 1. Los valores correspondientes se informan en la siguiente tabla:

		25 °C					43 °C				
Microcápsulas	t ₀	1s	2s	4s	8s	12s	1s	2s	4s	8s	12s
1	0	2	0	0	1	0	1	1	0	2	3
6	0	0	0	0	0	0	3	3	4	5	9
10	0	0	--	--	--	--	0	--	--	--	--
11	0	0	--	--	--	--	0	--	--	--	--
14	0	0	--	--	--	--	0	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 1	4	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 2	4	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 3	2	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 4	94	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--

s = semana / -- = Medición detenida

15 Como puede verse a partir de la Tabla 3B todas las microcápsulas de la invención son más estables hacia la fuga de aceite después del almacenamiento cuando se compara con las microcápsulas de la técnica anterior las cuales están libres de CH₂O.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una microcápsula de núcleo cubierta, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

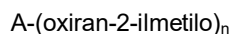
5 1) preparar una composición oligomérica que comprende el producto de reacción de, u obtenible por la reacción en conjunto de:

- a) un componente de poliamina en forma de melamina o de una mezcla de melamina y al menos un compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 ;
- 10 b) un componente aldehído en forma de una mezcla de glioxal, un 2,2-dialcoxi-etanal C_{4-6} y opcionalmente un glioxalato, teniendo dicha mezcla una relación molar de glioxal/2,2-dialcoxi-etanal C_{4-6} comprendida entre 1/1 y 10/1; y
- c) un catalizador de ácido prótico;

2) preparar una dispersión aceite en agua, en la que el tamaño de la gotita está comprendido entre 1 y 600 μm , y que comprende:

- 15 i) un aceite;
- ii) un medio acuoso;
- iii) al menos una composición oligomérica como se obtiene en la etapa 1);
- iv) al menos un reticulador seleccionado entre:

- A) di- o tri-isocianatos aromáticos o alifáticos C_4-C_{12} y sus biurets, triurets, trímeros y aducto de trimetilol propano; y/o
- 20 B) compuestos di- o tri-oxirano de fórmula



en la que n significa 2 o 3 y A representa un grupo C_2-C_6 que comprende opcionalmente de 2 a 6 átomos de nitrógeno y/u oxígeno;

v) opcionalmente un compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 ;

- 25 3) calentar dicha dispersión;
- 4) enfriar dicha dispersión; y
- 5) opcionalmente secar la dispersión final para obtener la microcápsula de núcleo cubierta seca.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la dispersión comprende:

30 entre un 10 % y un 50 % de aceite;

entre un 1 % y un 20 % de la composición oligomérica;

entre un 0,5 % y un 15 % de al menos un reticulador expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la dispersión.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el medio acuoso comprende entre un 0 % y un 5 % de al menos un estabilizante y entre un 0 % y un 10 % de al menos un poliol, expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la dispersión.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** dicho estabilizante es un tensioactivo iónico y dicho poliol es un poliol polimérico alifático.

5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** dicho componente de poliamina es una mezcla de melamina y al menos un compuesto seleccionado entre urea, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina y mezclas de los mismos, y la relación molar melamina/compuesto C_{1-4} que comprende dos grupos funcionales NH_2 está comprendida entre 2/1 y 1/3.

6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** dicho componente aldehído es una mezcla de glioxal y al menos uno de un glioxalato, 2,2-dimetoxi-etanal, 2,2-dietoxi-etanal y mezclas de los mismos, y tiene una relación molar de glioxal/2,2-dialcoxi-etanal comprendida entre 2,2/1 y 6,5/1 y la relación molar glioxal/glioxalato está comprendida entre 4/1 y 1/1.

7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se añade una cantidad de al menos un polímero catiónico comprendida entre un 0 % y un 60 % expresándose el porcentaje en una base en p/p con relación al peso total de la resina.

8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicho di- o ti-isocianato se selecciona entre diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno, diisocianato de tolueno, un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de tolueno, un aducto de trimetilolpropano de

diisocianato de xilileno, un trímero de diisocianato de hexametileno, un trímero de diisocianato de isoforona, un aducto de trimetilolpropano de diisocianato de hexametileno o un biuret de diisocianato de hexametileno.

5 9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicho compuesto di- o tri-oxirano se selecciona entre 1,3,5-tris(oxiran-2-ilmetil)-1,3,5-triazinan-2,4,6-triona, 4-(oxiran-2-ilmetoxi)-N,N-bis(oxiran-2-ilmetil)anilina, 1,3-bis(oxiran-2-ilmetoxi)benceno, 1,2-bis(oxiran-2-ilmetoxi)etano y 2,2'-(2-etil-2-((oxiran-2-ilmetoxi)metil)propan-1,3-diil)bis(oxi)bis(metilen)dioxirano.

10. Una dispersión de microcápsula de núcleo cubierta, o la microcápsula de núcleo cubierta seca obtenible por un procedimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Una composición perfumante que comprende:

10 i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula, o una suspensión que contiene dicha microcápsula, como se define en la reivindicación 10;
 ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería líquido y en una base de perfumería; y
 iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

15 12. Un producto de consumo perfumante que comprende:

i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de núcleo cubierta, como se define en la reivindicación 10; y
 ii) una base de perfumería.

20 13. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la base de perfumería es un perfume, un producto para el cuidado de tejidos, un producto para el cuidado corporal, un producto para el cuidado del aire o un producto para el cuidado del hogar.

14. Un producto de consumo perfumante de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** dicho:

25 perfume es un perfume fino, una colonia o una loción para después de afeitarse;
 producto para el cuidado de los tejidos es un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, un agua de planchado, un papel o un blanqueador;
 producto para el cuidado corporal es un producto para el cuidado del cabello, una preparación cosmética o un producto para el cuidado de la piel;
 producto para el cuidado del aire es un refrescante de aire o un refrescante de aire en polvo "listo para usar";
 producto para el cuidado del hogar es un paño, un detergente para vajilla o un detergente para superficies duras.