

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 370**

51 Int. Cl.:

A61K 8/37 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014 PCT/EP2014/060365**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14187833**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014 E 14725688 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2999457**

54 Título: **Microcápsulas que contienen un cetoácido o cetoéster fotolábil de generación de gas y usos de las mismas**

30 Prioridad:

22.05.2013 EP 13168740

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

24.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERRMANN, ANDREAS;
BERTHIER, DAMIEN;
PARET, NICOLAS y
TRACHSEL, ALAIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

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

ES 2 687 370 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 que contienen un cetoácido o cetoéster fotolábil de generación de gas y usos de las mismas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a microcápsulas dispersables en agua capaces de incrementar la duración prolongada de compuestos activos y de liberar estos compuestos después de la exposición a la luz. La invención se refiere a la encapsulación de un α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil capaz de liberar un gas, para así activar la liberación de una fase oleosa que contiene al menos un compuesto activo capaz de aportar un beneficio o efecto en su entorno circundante, y el uso de las microcápsulas resultantes en productos de consumo.

Técnica anterior

10 Uno de los problemas enfrentados por la industria del perfume depende de la pérdida relativamente rápida del beneficio olfativo proporcionado por compuestos odoríferos como resultado de su volatilidad, particularmente aquel de "notas de cabeza". También, algunos ingredientes de fragancia pueden ser inestables en aplicaciones de perfumería funcional y perderse debido a la degradación o a la rápida evaporación. Estos problemas son a menudo abordados a través del uso de sistemas de suministro, por ejemplo, cápsulas que contienen un perfume, para liberar la fragancia en una manera controlada.

15 La encapsulación de la fragancia puede al menos resolver parcialmente el problema de evaporación, pero muchos tipos de microcápsulas se conocen por perder partes de la fragancia durante el almacenamiento, mediante difusión a través de sus cubiertas o paredes o como resultado de la naturaleza del producto de consumo en el que se incorporan y que contiene ingredientes tensioactivos capaces de causar fuga del perfume.

20 Sin embargo, para percibir el perfume con tales sistemas, se necesita ya sea fragmentar mecánicamente las microcápsulas o generar una fuga espontánea del perfume fuera de las cápsulas en el tiempo deseado. En el primer caso, la experiencia olfativa está limitada a episodios de rayado, mientras que en el segundo caso normalmente se encuentran problemas de rendimiento debido a cuestiones relacionadas con la vida útil limitada del producto de consumo que contienen las microcápsulas.

25 Por lo tanto, resulta deseable crear nuevos sistemas capaces de resolver o al menos reducir los problemas citados anteriormente y la presente invención proporciona tal solución.

30 Según la invención, la fragancia se encapsula dentro de una cubierta sólida o membrana o incluso es parte de un sistema de matriz junto con un compuesto que es capaz de causar una extensión o la fragmentación de la microcápsula y, de este modo, activar la experiencia olfativa sin requerir un episodio de rayado o depender del fenómeno de fuga que es difícil de controlar.

El mismo problema se aplica a muchos otros agentes de beneficio.

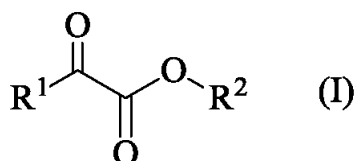
35 A continuación, se ha podido establecer que la encapsulación de un compuesto fotolábil permite generar microcápsulas dentro de un gas que da como resultado el efecto deseado, es decir, la extensión o la fragmentación espontánea de la microcápsula después de la exposición a la luz. Este efecto es sorprendente debido a que se podría haber esperado que la transparencia no favorable de la cubierta o pared de la cápsula a la luz pudiera haber reducido la eficacia de la fotorreacción de manera necesaria para liberar el gas.

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es una microcápsula no difusiva que comprende:

A. un núcleo que comprende o, incluso, que consiste en:

- 40 - una fase oleosa;
- al menos un α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil capaz de generar, después de la exposición a la luz, un gas seleccionado entre el grupo que consiste en CO y CO₂ y es de Fórmula



en el que R¹ representa:

- 45 i) un grupo hidrocarburo C₁₋₁₆ que comprende, opcionalmente, de uno a cuatro átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, siempre que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO; o

ii) un grupo de Fórmula $R^1(CO-COOR^2)_n$ en la que R^2 tiene el mismo significado que posteriormente y R^1 es un grupo hidrocarburo C_{2-10} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno, siempre que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO, en el que R^1 está ligado al grupo funcional ceto del α -cetoácido o α -cetoéster y en el que n es un número entero comprendido entre 1 y 4;

5 y en el que R^2 representa ya sea un átomo de hidrógeno o un ion de metal alcalino, o un grupo primario o secundario que es:

- a) un grupo hidrocarburo C_{1-4} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno; o
- b) un grupo hidrocarburo C_{5-22} que comprende, opcionalmente, de uno a diez átomos de oxígeno o de uno a dos átomos de nitrógeno; siempre que tal grupo hidrocarburo C_{5-22} sea tal que el aldehído o cetona correspondiente del resto O- R^2 sea un compuesto sin olor; o
- 10 c) un grupo de Fórmula $R^2(OOC-CO-R^1)_n$ en el que R^1 tiene el mismo significado que anteriormente y R^2 es un grupo hidrocarburo C_{2-12} que comprende, opcionalmente, de uno a seis átomos de oxígeno y en el que R^2 está ligado al grupo funcional éster del α -cetoéster y en el que n es un número entero comprendido entre 1 y 4;

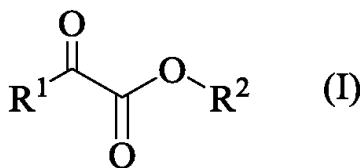
15 siempre que al menos uno de R^1 o R^2 sea un grupo como se define en i) o a) o b) respectivamente; y
- que comprende, opcionalmente, al menos un foto-catalizador; y

B. una cubierta que rodea dicho núcleo formada por polimerización interfacial, por un proceso de separación de fases inducido por polimerización o por coacervación.

Según una realización particular de la invención, dicha microcápsula comprende:

20 A. un núcleo que comprende o, incluso, que consiste en:

- una fase oleosa;
- al menos un α -cetoéster fotolábil capaz de generar, después de la exposición a la luz, un gas seleccionado entre el grupo que consiste en CO o CO₂ y es de Fórmula



25 en el que R^1 representa:

A. un grupo hidrocarburo C_{1-16} que comprende, opcionalmente, de uno a cuatro átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno; o

ii) un grupo de Fórmula $R^1(CO-COOR^2)_n$ en el que R^2 tiene el mismo significado que posteriormente y R^1 es un grupo hidrocarburo C_{2-10} y está ligado al grupo funcional cetoéster y n es un número entero comprendido entre 1 y 4; y

30

en el que R^2 representa un grupo primario o secundario que es:

- a) un grupo hidrocarburo C_{1-4} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno;
 - b) un grupo hidrocarburo C_{5-22} que comprende, opcionalmente, de uno a diez átomos de oxígeno o de uno a dos átomos de nitrógeno; siempre que dicho grupo hidrocarburo C_{5-22} sea tal que el aldehído o cetona correspondiente del resto O- R^2 sea un compuesto sin olor; o
 - 35 c) un grupo de Fórmula $R^2(OOC-CO-R^1)_n$ en el que R^1 tiene el mismo significado que anteriormente y R^2 es un grupo hidrocarburo C_{2-12} que comprende, opcionalmente, de uno a seis átomos de oxígeno y está ligado al grupo funcional cetoéster y n es un número entero comprendido entre 1 y 4;
- siempre que al menos uno de R^1 o R^2 sea un grupo como se define en i) o a) o b) respectivamente; y

40 - que comprende, opcionalmente, al menos un foto-catalizador; y

B. una cubierta que rodea dicho núcleo y formada por polimerización interfacial o por un proceso de separación de fases inducido por polimerización.

Preferentemente, ningún heteroátomo está directamente conectado al grupo CO.

45 Con fines de claridad, por el término "microcápsula" o similares, en la presente invención, se entiende que la microcápsula comprende una cubierta o pared basada en oligómero sólida externa y una fase oleosa continua interna encerrada por la cubierta externa. En otras palabras, los encapsulados, tales como sistemas de núcleo-cubierta (por ejemplo, coacervados) o sistemas con una morfología de matriz (por ejemplo, extrudados o fases

sólidas porosas que contienen gotas de un líquido), son considerados por ser parte de la invención. Por la expresión "núcleo-cubierta", se entiende que la fase oleosa está rodeada por una cubierta, mientras que, por la expresión "morfología de matriz" se entiende que la fase oleosa se dispersa en una matriz.

Preferentemente, la microcápsula es un sistema de núcleo-cubierta.

- 5 Con fines de claridad, por la expresión "no difusiva" o similar en la presente invención se entiende que la cubierta o pared de la microcápsula no es permeable a la fase oleosa dentro de la microcápsula. Por la expresión "no permeable", se entiende que la liberación de la fase oleosa en ausencia de la cubierta ligera es insignificante o no perceptible (es decir, por debajo del umbral de olor).

10 Por el término "fase oleosa" se entiende, en este caso, un líquido o una solución, a 20 °C y 101,325 kPa (1 atm) de presión, y que es capaz de aportar un beneficio o efecto en su entorno circundante y, en particular, comprende un ingrediente perfumante, saporífero, cosmético, para el cuidado de la piel, que contrarresta el mal olor, bactericida, fungicida, farmacéutico o agroquímico, un agente de diagnóstico y/o un repelente o atrayente de insectos.

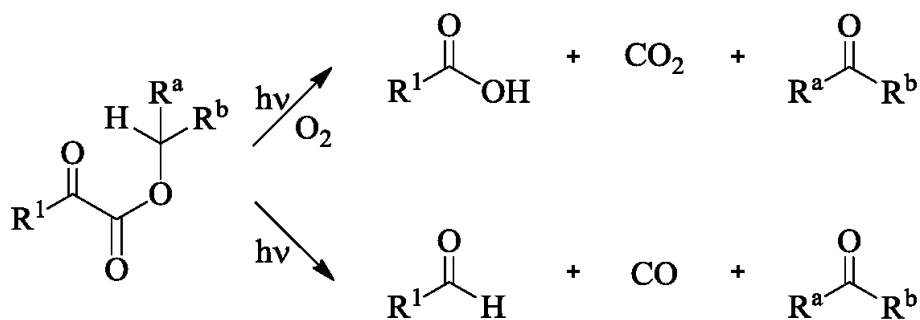
15 Dicha fase oleosa puede estar compuesta de un compuesto único o de una mezcla de compuestos en la que al menos uno de dichos compuestos posee al menos una propiedad que lo hace útil como ingrediente perfumante, saporífero, cosmético, para el cuidado de la piel, que contrarresta el mal olor, bactericida, fungicida, farmacéutico o agroquímico, un agente de diagnóstico y/o como repelente o atrayente de insectos.

20 Preferentemente, dicha fase oleosa puede estar compuesta de un compuesto único o de una mezcla de compuestos en la que al menos uno de dichos compuestos posee al menos una propiedad que lo hace útil como ingrediente perfumante, saporífero, cosmético, para el cuidado de la piel, que contrarresta el mal olor, bactericida, fungicida, farmacéutico y/o agroquímico, y/o como repelente o atrayente de insectos.

25 Prácticamente, la invención se lleva a cabo exactamente de la misma manera, independientemente de las propiedades exactas de la fase oleosa. Por lo tanto, se entiende que, aunque la invención se ilustre, además, en el presente documento posteriormente con una referencia específica a los ingredientes "perfumantes", las realizaciones siguientes también son aplicables a otros aceites (es decir, es posible reemplazar el término "perfumante" con "saporífero", "cosmético", "para el cuidado de la piel", "que contrarresta el mal olor", "bactericida", "fungicida", "farmacéutico", "agroquímico", "agente de diagnóstico", "atrayente de insectos" o con "repelente de insectos", por ejemplo).

30 Con fines de claridad, por la expresión "grupo primario o secundario", o similares, en la presente invención, se entiende que dicho grupo está ligado al átomo de oxígeno a través de un grupo CH o CH₂, en otras palabras, el grupo R² también es un grupo de Fórmula (R^a)(R^b)CH o (R^a)CH₂ y el aldehído o cetona correspondiente formado después de la exposición a la luz es de Fórmula (R^a)(R^b)C=O o (R^a)CHO.

La referencia al aldehído o cetona correspondiente es importante, puesto que se cree que, después de la exposición a la luz, dicho α-cetoéster fotolábil se descompone según la siguiente reacción (en el presente documento mostrada por un grupo secundario R²):



Dependiendo de si el oxígeno (ambiental) reacciona con el producto intermedio de reacción generado después de la exposición de un compuesto de Fórmula (I) a la luz, se forma un gas, que es ya sea CO o CO₂ o mezclas de los mismos, además del aldehído o cetona mencionado anteriormente.

40 En presencia o ausencia de oxígeno, se cree que los α-cetoácidos se descomponen después de la exposición a la luz en una reacción de transferencia de electrones para formar CO₂.

45 Con fines de claridad, por la expresión "compuesto sin olor", o similares, en la presente invención, se entiende que dicho aldehído o cetona tiene una presión de vapor por debajo de 2,0 Pa, como se obtiene mediante cálculo usando el programa de serie EPI (4.0); EPA (US Environmental Protection Agency) y Syracuse Research Corporation (SRC), 2000. Preferentemente, dicha presión de vapor está por debajo de 1,0 Pa, por debajo de 0,1 Pa o incluso por debajo de 0,01 Pa, lo que significa que dicho aldehído o cetona correspondiente no es uno perfumante.

Se entiende que por "...grupo hidrocarburo..." este significa que dicho grupo consiste en átomos de hidrógeno y carbono y puede estar en la forma de un grupo alquilo, alqueniilo, o alquinilo, lineal, ramificado o cíclico, aromático, por ejemplo, un grupo alquilo lineal, o también puede estar en la forma de una mezcla de dicho tipo de grupos, por ejemplo, un grupo específico puede comprender un alquilo lineal, un alqueniilo ramificado (por ejemplo, que tiene uno o más enlaces dobles de carbono-carbono), un alquilo (poli)cíclico y un resto arilo, a menos que se mencione una limitación específica a solamente un tipo. De manera similar, en todas las realizaciones de la invención, cuando se menciona un grupo por estar en la forma de más de un tipo de topología (por ejemplo, lineal, cíclica o ramificada) y/o por estar saturado o insaturado (por ejemplo, alquilo, aromático o alqueniilo), también este significa un grupo que puede comprender restos que tienen una cualquiera de dichas topologías o que están saturados o insaturados, como se ha explicado anteriormente. De manera similar, en todas las realizaciones de la invención, cuando un grupo se menciona por estar en la forma de un tipo de saturación o insaturación, (por ejemplo, alquilo), significa que dicho grupo puede estar en cualquier tipo de topología (por ejemplo, lineal, cíclica o ramificada) o que tiene varios restos con diversas topologías.

Con fines de claridad, por la expresión "que comprende, opcionalmente, uno o varios átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno", o similares, en la presente invención, se entiende que el grupo, al que se hace referencia, puede incluir grupos funcionales, tales como, por ejemplo, aminas, éteres, tioéteres, acetales, ésteres, aldehídos, cetonas, amidas, carboxilatos o alcoholes.

Según una realización particular de la invención, la microcápsula de la invención es particularmente útil cuando la fase oleosa comprende un aceite perfumante, es decir, un ingrediente perfumante único o una composición perfumante. Un "ingrediente perfumante" es un compuesto, que es de uso actual en la industria de perfumería, es decir, un compuesto que se usa como principio activo en preparaciones o composiciones perfumantes con el fin de conferir un efecto hedónico. En otras palabras, tal ingrediente perfumante debe ser reconocido por una persona experta en la técnica de perfumería por ser capaz de conferir o modificar, de una forma positiva o agradable, el olor de una composición y no solo por tener un olor. Con fines de claridad, la definición de un ingrediente perfumante se entiende que incluye también compuestos que no necesariamente tienen un olor, pero son capaces de modular el olor. Con fines de claridad, la definición de ingrediente perfumante se entiende que incluye también pro-perfumes, es decir, compuestos que, después de la descomposición, liberan un ingrediente perfumante. Una "composición perfumante" es una mezcla de compuestos que incluyen al menos dos ingredientes perfumantes.

En términos generales, estos ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, nitrilos de éster, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurados y aceites esenciales, y dichos ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Los ejemplos específicos de tales ingredientes perfumantes se pueden encontrar en textos de referencia, tales como el libro de S. Arctander, "Perfume and Flavor Chemicals", publicado por el autor, Montclair (Nueva Jersey, EE.UU.), 1969, o sus versiones más recientes, o en otro trabajo de una naturaleza similar, así como también en la literatura de patente abundante en el campo de perfumería. Estos son bien conocidos por la persona experta en la técnica de productos de consumo perfumantes, es decir, de conferir un olor agradable a un producto de consumo.

En particular, tal aceite perfumante puede comprender también disolventes y adyuvantes de uso actual en perfumería.

Por "disolventes de uso actual en perfumería" se entiende, en el presente documento, 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 de perfumería 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 %. Los disolventes comúnmente usados en perfumería, tales como, por ejemplo, dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citato de etilo, limoneno u otros terpenos, isoparafinas, tales como aquellas conocidas con la marca comercial Isopar® (origen: Exxon Chemical) o glicol éteres y ésteres de glicol éteres, tales como aquellos conocidos con la marca comercial Dowanol® (origen: Dow Chemical Company), son disolventes adecuados para los fines de la invención.

Por "adyuvantes de uso actual en perfumería" se entiende, en el presente documento, un ingrediente capaz de conferir beneficios adicionales añadidos, tales como un color, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante comúnmente usado en bases de perfumería no puede ser exhaustiva, pero no se ha mencionado que dichos ingredientes son bien conocidos por una persona experta en la técnica.

Dicha fase oleosa puede incluirse en diversas cantidades, dependiendo de su naturaleza y la intensidad del efecto olfativo objetivo. Típicamente, las microcápsulas comprenden, basándose el peso total de la microcápsula, desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 99 % en peso de la fase oleosa. Preferentemente, las microcápsulas comprenden desde aproximadamente el 20 % hasta aproximadamente el 96 % de la fase oleosa.

Según cualquier realización de la invención, dicho α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil (en el presente documento también denominado como "compuesto fotolábil" o simplemente como "cetoácido" o "cetoéster"), después de la descomposición, genera un gas junto con compuestos o residuos que son sin olor. Según cualquier realización de la invención, dicho α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil es un compuesto en el que R¹ representa:

- i) un grupo hidrocarburo C_{1-10} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, siempre que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO; o
- ii) un grupo de Fórmula $R^1(CO-COOR^2)_n$ en el que R^2 tiene el mismo significado que anteriormente o posteriormente y R^1 es un grupo hidrocarburo C_{2-6} y n es igual a 1 o 2.

5 Según cualquier realización de la invención, dicho R^1 representa:

- i-a) un grupo alquilo, alquenido, cicloalquilo o cicloalquenido C_{1-6} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno, siempre que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO; o
- i-b) un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o dos grupos alquilo C_{1-4} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno, siempre que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO; o
- ii-a) un grupo de Fórmula $R^1(CO-COOR^2)_n$ en el que R^2 tiene el mismo significado que anteriormente o posteriormente y R^1 es un grupo fenilo y n es igual a 1 o 2.

Según cualquier realización de la invención, dicho R^1 representa:

- i-a) un grupo alquilo, alquenido, cicloalquilo o cicloalquenido C_{1-6} , o
- i-b) un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o dos grupos alquilo C_{1-4} ; o
- ii-a) un grupo de Fórmula $R^1(CO-COOR^2)_n$ en el que R^2 tiene el mismo significado que anteriormente o posteriormente y R^1 es un grupo fenilo y n es igual a 1 o 2.

Según cualquier realización de la invención, dicho α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil es un compuesto en el que R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo primario o secundario que es:

- a) un grupo hidrocarburo C_{2-4} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno; o
- b) un grupo hidrocarburo C_{5-16} que comprende, opcionalmente, de uno a siete átomos de oxígeno o uno o dos átomos de nitrógeno; siempre que dicho grupo hidrocarburo C_{5-16} sea tal que el aldehído o cetona correspondiente del resto O- R^2 sea un compuesto sin olor; o
- c) un grupo de Fórmula $R^2(OOC-CO-R^1)_n$ en el que R^1 tiene el mismo significado que anteriormente y R^2 es un grupo hidrocarburo C_{2-6} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno y n es igual a 1 o 2.

Según cualquier realización de la invención, dicho R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo primario o secundario que es:

- a-i) un grupo hidrocarburo C_{2-3} ;
- b-i) un grupo hidrocarburo C_{5-10} que comprende, opcionalmente, de uno a tres átomos de oxígeno o uno o dos átomos de nitrógeno; siempre que dicho grupo hidrocarburo C_{5-16} sea tal que el aldehído o cetona correspondiente del resto O- R^2 sea un compuesto sin olor; o
- c-i) un grupo de Fórmula $R^2(OOC-CO-R^1)$ en el que R^1 tiene el mismo significado que anteriormente, R^2 es un grupo hidrocarburo C_{2-6} que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno.

Según cualquier realización de la invención, los compuestos fotolábiles preferidos de Fórmula (I) son aquellos en los que R^1 representa un grupo seleccionado entre fenilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, 2-metilpropilo, n-butilo, 2-butilo, terc-butilo, pentilo, ciclopentilo, hexilo, ciclohexilo, 2-mesitilo, 2-furanilo, 2-etoxi-2-oxoetilo, 2-metoxi-2-oxoetilo, 2-isopropoxi-2-oxoetilo, 2-oxopropilo, 3-etoxi-3-oxopropilo, 3-metoxi-3-oxopropilo, 3-isopropoxi-3-oxopropilo, 3-oxobutilo, 4-etoxi-4-oxobutilo, 4-metoxi-4-oxobutilo, 4-isopropoxi-4-oxobutilo y 3,3-dimetil-2-oxobutilo; incluso más preferentemente R^1 representa un grupo fenilo.

Según cualquier realización de la invención, los compuestos fotolábiles preferidos de Fórmula (I) son aquellos en los que R^2 representa un grupo seleccionado entre metilo, etilo e isopropilo y en los que R^2 representa un grupo seleccionado entre etandiilo y propandiilo.

Según cualquier realización de la invención, dicho α -cetoácido o α -cetoéster genera un gas, después de la exposición a la luz, a una longitud de onda comprendida entre 450 y 320 nm, preferentemente entre 400 y 320 nm e incluso más preferentemente entre 380 y 340 nm.

Según cualquier realización de la invención, dicho α -cetoácido o α -cetoéster se degrada a una velocidad por encima de $8,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, preferentemente a una velocidad por encima de $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, cuando se expone a luz UVA de $3,1 \text{ Pm/cm}^2$ a 25°C durante 120 min y a una concentración de 8 mM en acetonitrilo. Esto corresponde a una energía total de aprox. $22,3 \text{ J/cm}^2$.

Según cualquier realización de la invención, dicho α -cetoácido o α -cetoéster se caracteriza por un logP calculado comprendido entre 0,5 y 6, preferentemente entre 1,3 y 5, más preferentemente entre 1,5 y 4,5. Dicho "logP calculado" es el parámetro de división calculado del compuesto fotolábil entre octanol y agua y se puede obtener según el programa de serie EPI (4.0); EPA (US Environmental Protection Agency) y Syracuse Research Corporation (SRC), 2000.

Dicho compuesto fotolábil puede incluirse en las microcápsulas en diversas cantidades, dependiendo de su naturaleza y la velocidad de liberación de la fase oleosa a la que está dirigida. Típicamente, las microcápsulas comprenden, basándose en el peso total de la microcápsula, desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 99,9990 % en peso del compuesto fotolábil. Preferentemente, las microcápsulas comprenden desde aproximadamente el 5 % hasta aproximadamente el 80 % del compuesto fotolábil, preferentemente desde el 10 % hasta aproximadamente el 50 % del compuesto fotolábil, incluso más preferentemente desde el 15 % hasta aproximadamente el 30 % del compuesto fotolábil.

Según cualquier realización de la invención, pueden usarse varios compuestos fotolábiles de liberación de gas simultáneamente como mezclas, todas las cuales pueden liberar el mismo tipo de gas o diferentes tipos de gases.

Se cree que, después de la exposición a la luz, el compuesto fotolábil genera un gas que, en cápsulas no difusivas (como se ha definido anteriormente), provoca un incremento en la presión interna conduciendo a la liberación de la fase oleosa. El incremento en la presión interna podría dar como resultado una extensión o fragmentación de la cubierta o pared de la microcápsula. La extensión (hinchamiento) de la cubierta de la cápsula debe hacer la cápsula más difusiva hacia el exterior y, de este modo, facilitar la liberación de la fase oleosa encapsulada. Dependiendo de la estructura química de la cubierta de la cápsula y de la velocidad de la formación de gas, la extensión de la cubierta de la cápsula podría, finalmente, conducir a una fragmentación completa de la cubierta de la cápsula y, de este modo, permitir que la fase oleosa se escape. Todos estos parámetros pueden ser fácilmente optimizados por una persona experta en la técnica considerando el espesor de las paredes, su naturaleza química y la carga del compuesto fotolábil en las cápsulas, así como también la velocidad de liberación deseada.

Algunos compuestos fotolábiles de Fórmula (I) están disponibles en el mercado, otros pueden ser preparados por métodos en general conocidos indicados en la literatura.

Los compuestos fotolábiles de Fórmula (I) pueden ser preparados como se describe en el documento WO 99/60990, que pertenece a la presente solicitud. Por ejemplo, los compuestos fotolábiles de Fórmula (I) se pueden obtener por esterificación de un ácido 2-oxoacético con un alcohol correspondiente, por transesterificación de 2-oxoacetatos, tales como los metil o etil 2-oxoacetatos, con un alcohol correspondiente o incluso por reacción Grignard de un hidrocarburo sustituido con bromo con un oxalato de dialquilo correspondiente. Como alternativa, los compuestos fotolábiles también se pueden obtener por oxidación de 2-hidroxiacetatos o por una reacción Friedel-Crafts de un derivado arilo con un 2-cloro-2-oxoacetato en presencia de un ácido Lewis.

La eficacia de generar un gas a partir de dicho compuesto fotolábil, después de la exposición a la luz, puede estar influenciada por la transferencia de energía mediante un foto-catalizador, dicho foto-catalizador puede actuar mediante varios mecanismos, tales como por fotosensibilización, fotocatalisis o por catalisis foto-asistida. Como define la Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) en Pure and Applied Chemistry, 2006, vol. 79, páginas 293-465, el término "fotosensibilización" significa una "alteración fotoquímica o fotofísica que se produce en una entidad molecular como resultado de la absorción inicial de la radiación por otra entidad molecular denominada "fotosensibilizador", "fotocatalisis" significa un "cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio con la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe luz y está implicado en la transformación química de los patrones de reacción". De manera similar, la expresión "catalizador foto-asistido" se ha definido, por la misma fuente, como una "reacción catalítica que implica la producción de un catalizador por absorción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja".

El componente A de la microcápsula según la invención, por lo tanto, opcionalmente, también comprende al menos un foto-catalizador. La elección de un foto-catalizador adecuado depende de la estructura del compuesto fotolábil de generación de gas y del medio en el que la fotorreacción se supone que tiene lugar. Dichos foto-catalizadores son, por lo tanto, de diversas estructuras químicas y son bien conocidos por una persona experta en la técnica; los ejemplos típicos se encuentran fácilmente en la literatura (por ejemplo, M. Wainwright, "Photosensitizers in Biomedicine", John Wiley & Sons, Chichester, 2009, o G. K. Castello (Ed.), "Handbook of Photocatalysis: Preparation, Structure and Applications", Materials Science and Technologies Series, Nova Science Publishers, Nueva York, 2010, o en otro trabajo de una naturaleza similar, así como también en la literatura de patente abundante en el campo de fotosensibilización o fotocatalisis).

Los ejemplos no limitantes de compuestos que podrían ser adecuados como foto-catalizadores en algunos casos (por ejemplo, para el uso de α -cetoácidos) comprenden tintes, tales como azul de metileno, rosa bengala, riboflavina o rodamina B, así como también diferentes formas de dióxido de titanio.

Dicho foto-catalizador puede incluirse en diversas cantidades, dependiendo de su naturaleza y la velocidad de liberación de la fase oleosa a la que está dirigida. Típicamente, las microcápsulas comprenden, basándose en el peso total de la microcápsula, desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 50 % en peso del foto-catalizador. Preferentemente, las microcápsulas comprenden desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 20 % del foto-catalizador.

El componente B. de las microcápsulas según la invención es una cubierta interfacial que se puede obtener por una diversidad de procesos.

Según cualquier realización de la invención, dicha cubierta se basa en resinas de aminoplasto, poliamida, poliéster, poliurea o poliuretano o una mezcla de las mismas. Dichas resinas y cubiertas son bien conocidas para una persona experta en la técnica.

5 Según cualquier realización de la invención, tal cubierta se obtiene preferentemente por un proceso de separación de fases inducido por polimerización, por polimerización interfacial, por coacervación o en conjunto. Tales procesos han sido descritos en la técnica anterior. Tal proceso puede, por ejemplo, basarse en resinas de amino producidas por la policondensación de un aldehído (por ejemplo, formaldehído, 2,2-dimetoxietanal, glioxal, ácido glioxílico o glicolaldehído y mezclas de los mismos) con una amina, es decir, urea, benzoguanamina, glicourilo, melamina, metilolmelamina, metilolmelamina metilada, guanazol y similares, así como también mezclas de los mismos. Los ejemplos de ureas adecuadas son dimetilol urea, dimetilol urea metilada, urea-resorcinol y mezclas de los mismos.

10 Algunas de la literatura seminal relacionada con la encapsulación de perfumes por policondensación de resinas de amino, es decir, resinas basadas en melamina, con aldehídos es representada por artículos, tales como aquellos publicados por K. Dietrich y col. en Acta Polymerica, 1989, vol. 40, páginas 243, 325 y 683, así como también 1990, vol. 41, página 91. Tales artículos ya describen los diversos parámetros que afectan a la preparación de tales microcápsulas de núcleo-cubierta siguiendo los métodos de la técnica anterior que también son detallados y ejemplificados, adicionalmente, en la literatura de patente. El documento US 4'396'670, concedido a Wiggins Teape Group Limited, es un ejemplo anterior pertinente del último. Desde entonces, muchos otros autores y creadores han enriquecido la literatura en este campo y podría ser imposible cubrir todos los desarrollos publicados en el presente documento, pero el conocimiento general en este tipo de encapsulación es muy significativo. Las publicaciones de pertinencia más recientes, que también abordan los usos adecuados de tales microcápsulas, son representadas, por ejemplo, por el artículo de H.Y.Lee y col. en Journal of Microencapsulation, 2002, vol. 19, páginas 559-569, publicación de patente internacional WO 01/41915 o incluso el artículo de S. Bône y col. en Chimia, 2011, vol. 65, páginas 177-181.

25 La policondensación de un aldehído con una amina o una resina de amino conduce a cubiertas o paredes que consisten en resinas altamente reticuladas conocidas como resinas termoendurecidas (resinas de aminoplasto). Las poliaminas alquiladas adecuadas para las microcápsulas según la invención abarcan mezclas de mono o poliaminas polialquiladas, que, a su vez, pueden estar parcialmente alquiladas con alcoholes que tienen desde 1 hasta 6 unidades de metileno, y también abarcan precondensados de mono o polimetilolamina y/o mono o polimetilolurea, tales como aquellos disponibles en el mercado con la marca comercial Urac® (origen: Cytec Technology Corp.), Cymel® (origen: Cytec Technology Corp.), Urecoll® o Luracoll® (origen: BASF).

30 Otras resinas de amino adecuadas a partir de las mezclas de mono o poliaminas polialquiladas se pueden obtener por policondensación de un aldehído, tal como 2,2-dimetoxietanal, glioxal, ácido glicoxílico o glicolaldehído y mezclas de los mismos, y una amina, como se describe en el documento WO 2011/161618. Los ejemplos no limitantes de poliaminas polialquiladas a partir de la condensación con 2,2-dimetoxietanal comprenden poli[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)] poliaminas, mono- y di-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)] urea, mono-, di-, tri-, y/o tetra-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)] melamina, tetra-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)] glicourilo o di-[N-(2,2-dimetoxi-1-hidroxi)] benzoguanidina. Los ejemplos no limitantes de poliaminas polialquiladas a partir de la policondensación con glioxal comprenden poli[N-(2-hidroxiacetaldehído)] poliaminas, mono- y di-[N-(2-hidroxiacetaldehído)] urea, mono-, di-, tri-, y/o tetra-[N-(2-hidroxiacetaldehído)] melamina, tetra-[N-(2-hidroxiacetaldehído)] glicourilo o di-[N-(2-hidroxiacetaldehído)] benzoguanidina. Los ejemplos no limitantes de poliaminas polialquiladas a partir de la policondensación con ácido glioxílico comprenden poli[N-(ácido 2-hidroxiacético)] poliaminas, mono- y di-[N-(ácido 2-hidroxiacético)] urea, mono-, di-, tri-, y/o tetra-[N-(ácido 2-hidroxiacético)] melamina, tetra-[N-(ácido 2-hidroxiacético)] glicourilo o di-[N-(ácido 2-hidroxiacético)] benzoguanidina. Los ejemplos no limitantes de poliaminas polialquiladas a partir de la policondensación con glicolaldehído comprenden poli[N-(etan-1,2-diol)] poliaminas, mono- y di-[N-(etan-1,2-diol)] urea, mono-, di-, tri-, y/o tetra-[N-(etan-1,2-diol)] melamina, tetra-[N-(etan-1,2-diol)] glicourilo o di-[N-(etan-1,2-diol)] benzoguanidina.

Según una realización de la invención, las microcápsulas de núcleo-cubierta se obtienen por polimerización interfacial, en la que el núcleo se encapsula en una cubierta o pared de poliurea o poliuretano reticulado formada por reacción de una resina de amino, una poliamina o polioliol con al menos un poliisocianato.

50 Una cubierta o pared de microcápsula de poliurea se forma cuando se usa una resina de amino o poliamina. Las poliaminas particularmente eficaces son sales de guanidina solubles en agua y/o resinas de amino y/o guanidina, tales como aquellas descritas anteriormente. Por "sal de guanidina soluble en agua" se entiende una sal soluble en agua y que resulta de la reacción de guanidina con un ácido. Un ejemplo de tales sales es el carbonato de guanidina.

55 En el caso en el que se usa un polioliol como reticulante, se forma una cubierta o pared de microcápsula de poliuretano. Como polioliol, se prefiere el glicerol.

El uso de proporciones específicas de poliisocianato frente a poliamina o polioliol es ventajoso. Por lo tanto, preferentemente, para cada mol de grupo isocianato, de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5 moles de amina o grupos alcohol están presentes. Por consiguiente, se añade un exceso del agente de reticulación.

5 Cuando un compuesto de poliisocianato se hace reaccionar con una resina de amino, por ejemplo, obtenida por un proceso de separación de fases como se ha descrito anteriormente, una poliamina o un polioliol, cualquier poliisocianato es adecuado para la reacción, pero se prefiere un poliisocianato que comprenda al menos dos grupos isocianato o al menos tres grupos isocianato. Las moléculas de poliisocianato de baja volatilidad se prefieren debido a su baja toxicidad. En particular, el poliisocianato puede seleccionarse ventajosamente entre el grupo que consiste en un trímero de diisocianato de hexametileno, un trímero de diisocianato de isoforona o diisocianato de xilileno o un Biuret de diisocianato de hexametileno o un trímero de diisocianato de xilileno con trimetilolpropano (conocido con el nombre comercial de Takenate®, origen: Mitsui Chemicals), entre los que un trímero de diisocianato de xilileno con trimetilolpropano y un Biuret de diisocianato de hexametileno son incluso más preferidos.

10 Con fines de claridad, por el término “dispersión”, en la presente invención, se entiende un sistema en el que las partículas están dispersadas en una fase continua de una composición diferente y este término incluye específicamente una suspensión o una emulsión.

15 Un estabilizador polimérico puede usarse para prevenir a las microcápsulas de la aglomeración, de este modo, actuando como un coloide protector que se añade a la mezcla de monómero, propuesta para formar la cubierta, antes de la polimerización. Con fines de claridad, en el presente contexto, por el término “estabilizador”, o similares, se entiende el significado común en la técnica, es decir, un compuesto que es capaz de, o se añade a, para estabilizar el sistema, por ejemplo, para prevenir la agregación o aglomeración de las microcápsulas, por ejemplo, en la aplicación del producto de consumo o durante el proceso para la preparación de la microcápsula. El uso de dicho estabilizador es conocimiento estándar para la persona experta en la técnica.

20 Para los fines de la presente invención, dicho estabilizador puede ser un tensioactivo iónico o no iónico o un estabilizador coloidal. La naturaleza exacta de tales estabilizadores es bien conocida para una persona experta en la técnica. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar los siguientes estabilizadores: polímeros no iónicos, tales como alcohol polivinílico (Mowiol 18-88, Origen: Fluka), derivados de celulosa, tales como hidroxietilcelulosa o carboximetilcelulosa, tales como Ambergum™ 1221 (origen: Aqualon Hercules), 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 polímeros acrílicos de acrilamida y ácido acrílico, tales como Alcapsol® 144 (origen: Ciba), por ejemplo, copolímeros de ácido/acrilamida producidos a partir de una mezcla monomérica de ácido acrílico y acrilamida en la que el contenido de ácido acrílico está en el intervalo desde el 20 hasta el 80 %, tensioactivos aniónicos de ácido (tales como dodecilsulfato sódico), copolímeros acrílicos que portan un grupo sulfonato (tales como poli(estirensulfonato)sódico y copolímeros de viniléteres y anhídrido maleico).

35 Opcionalmente, las microcápsulas pueden ser recubiertas con un copolímero catiónico. El copolímero catiónico permite la neutralización parcial o completa de la carga eléctrica negativa portada por las microcápsulas o incluso la conversión de las microcápsulas cargadas negativamente en microcápsulas cargadas positivamente. Con este efecto, según la invención, los polímeros catiónicos preferidos comprenden poliacrilatos y acrilamidas catiónicas, tales como Salcare® SC60 (origen: BASF), derivados de celulosa catiónicos, tales como aquellos disponibles con la marca comercial Ucare® (origen: Amerchol) y gomas guar cuaternizadas disponibles con la marca comercial Jaguar® (origen: Rhodia). Otros compuestos catiónicos que pueden usarse incluyen los compuestos de policuaternio, todos los cuales tienen una pluralidad de grupos amonio cuaternario, o especies poliméricas, tales como cloruro de dialil dimetilamonio y/o polímeros de acrilamida, tales como aquellos disponibles con el nombre comercial Merquat® (origen: Nalco).

40 Según cualquier realización de la invención, si la fase oleosa a ser encapsulada por el proceso de polimerización es hidrófoba (por ejemplo, con el logaritmo de su coeficiente de división de octanol/agua ($\log P$) >1 , preferentemente >2), se incluirá en la fase inmiscible en agua, en la que posteriormente las dos fases se mezclan por mezclado de alta cizalla para formar una emulsión aceite en agua. En esta emulsión, la polimerización tendrá lugar en la interfaz entre las dos fases. De este modo, las gotas de aceite estarán rodeadas por la cubierta de microcápsula formada por el proceso de polimerización.

45 Según cualquier realización de la invención, el tamaño promedio de las microcápsulas puede variar entre 1 micrómetro hasta 100 micrómetros, o incluso más, dependiendo del esfuerzo de cizalla de mezclado aplicado al sistema durante la formación de la microcápsula. La selección del intervalo y distribución del tamaño más adecuadas depende de la aplicación para la que están propuestas las microcápsulas y pueden ser controlados y ajustados por la persona experta como una función de la última. De una manera general, el tamaño promedio de las microcápsulas según la invención varía entre 1 micrómetro y 600 micrómetros y, más preferentemente, comprende un intervalo desde 1 hasta 200 micrómetros.

55 El proceso de separación de fases inducido por polimerización y el proceso de polimerización interfacial descritos anteriormente, esencialmente convierten emulsiones, que consisten en una fase oleosa dispersada, que contiene el compuesto fotolábil y, opcionalmente, el foto-catalizador a ser encapsulado y una fase acuosa continua, en una dispersión de perlas sólidas que consisten en un núcleo rodeado por una cubierta, cuya permeabilidad depende de un número de factores, que incluyen el grado de reticulación y/o el espesor de la cubierta. Una persona experta en la técnica es capaz de encontrar fácilmente factores y condiciones óptimas para obtener cápsulas no difusivas, como se requiere en la presente invención.

60

5 Según cualquier realización de la invención, las microcápsulas de la invención obtenidas ya sea por policondensación de separación de fases o por polimerización interfacial tienen un espesor de cubierta que varía entre 10 hasta 1000 nm, preferentemente entre 20 y 500 nm, incluso más preferentemente entre 25 y 350 nm. Como ejemplo, el espesor de cubierta de la cápsula puede determinarse por microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) o microscopía de barrido de electrones (SEM, por sus siglas en inglés).

Según cualquier realización de la invención, las microcápsulas de la presente invención pueden estar caracterizadas por una relación de masa nominal de cubierta respecto a núcleo inferior al 40 %, preferentemente inferior al 20 % y, lo más preferentemente, inferior al 10 %, la invención, de este modo, proporciona cubiertas delgadas y frágiles que permite la difusión de las moléculas de fragancia que resultan de la degradación del compuesto fotolábil.

10 La relación de masa nominal de núcleo respecto a cubierta depende de la cantidad de resina de amino o poliamina o polioliol y/o poliisocianato usada para la preparación de las microcápsulas (y, de este modo, el espesor de cubierta de la cápsula) y que tiene una fuerte influencia sobre el rendimiento del sistema de suministro. Debe alcanzarse un valor óptimo para alcanzar un máximo de estabilidad de la cápsula y el mejor rendimiento de liberación. Los ejemplos específicos según la invención se presentan adicionalmente. Como ejemplo, la relación de masa nominal de cubierta respecto a núcleo puede variar desde 0,4 hasta 0,01, preferentemente desde 0,3 hasta 0,02, lo más preferentemente desde 0,10 hasta 0,03.

20 Las microcápsulas de la presente invención se proporcionan en la forma de suspensiones acuosas, que tienen típicamente desde el 20 hasta el 55 % del contenido de sólido, en las que la expresión "contenido de sólido" es relativa al peso total de las microcápsulas. Como alternativa, tales suspensiones pueden secarse por pulverización de una manera, en general, conocida para proporcionar productos en polvo.

La suspensión puede contener adyuvantes de formulación, tales como hidrocoloides de control de viscosidad y estabilizantes, biocidas, y, como pueda ser el caso, neutralizadores de formaldehído.

25 La fase acuosa también puede comprender ventajosamente partículas inorgánicas hidrófilas, tales como partículas de sílice u óxido de titanio, con el fin de ajustar la densidad de las microcápsulas. Haciendo esto, la densidad de las microcápsulas puede llevarse a un valor similar a aquel del producto final en el que se pretende incorporar las mismas y, por lo tanto, las microcápsulas se mantienen homogéneamente suspendidas y dispersadas en tales productos líquidos. Esto resulta particularmente ventajoso en las microcápsulas perfumantes, debido a que la gravedad específica de los ingredientes perfumantes es normalmente inferior a 1 g/ml.

30 Las microcápsulas según la invención protegen la fase oleosa contra la degradación prematura durante el almacenamiento en la formulación de aplicación e incrementan la deposición de la fase oleosa en el sustrato diana, una vez que el último se somete a tratamiento con el producto de consumo.

35 Según cualquier realización de la invención, se pueden usar las microcápsulas de la presente invención como una mezcla con una fase oleosa libre y/o con otras microcápsulas u otros tipos de tecnologías de suministro de la técnica anterior. Otras microcápsulas usadas en combinación con aquellas de la presente invención pueden tener una cubierta difusiva o no difusiva.

Además, las microcápsulas de la invención también pueden usarse ventajosamente en todos los campos de perfumería moderna, es decir, perfumería fina o funcional, para conferir o modificar positivamente el olor de un producto de consumo en el que se añaden tales microcápsulas de la invención. Como consecuencia, otro objetivo de la presente invención está representado por un producto de consumo perfumante que comprende,

- 40 i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de la invención, como se ha definido anteriormente;
y
ii) como opción, un aceite de perfume libre.

Tal producto de consumo puede ser un producto sólido o uno líquido. Según una realización particular, se prefieren productos líquidos.

45 Con fines de claridad, por "aceite libre de perfume" se entiende un aceite de perfume, por ejemplo, como se ha definido anteriormente, que no es encapsulado o es parte de las microcápsulas de la invención.

Con fines de claridad, por "producto de consumo" se entiende un producto de consumo que es típicamente perfumado y que se espera que suministre al menos un efecto perfumante, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado.

50 Con fines de claridad, se tiene que mencionar que, por "producto de consumo perfumante" se entiende un producto de consumo que se espera que suministre al menos un efecto perfumante agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, piel, cabello, textil o superficie dura). En otras palabras, un producto de consumo perfumante según la invención es un producto de consumo perfumado que comprende la formulación funcional, así como también agentes de beneficio opcionalmente adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por
55 ejemplo, un detergente o un refrescante de aire, y una cantidad eficaz olfativa de las microcápsulas según la

presente invención. No hace falta decir que tal producto de consumo también puede contener perfume no encapsulado, es decir, ingredientes de perfume en forma libre.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto de consumo no garantizan una descripción más detallada en el presente documento, que, en cualquier caso, podría no ser exhaustiva, siendo la persona experta capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y según la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

Los ejemplos no limitantes de productos de consumo en los que las microcápsulas según la invención pueden usarse ventajosamente incluyen perfumes, colonias o lociones para después de afeitarse; productos para el cuidado de tejidos, tales como detergentes líquidos o sólidos, suavizantes o refrescantes de tejidos, aguas para el planchado, productos a base de papel tisular u otro o celulosa, tales como servilletas, y blanqueadores o productos para el cuidado del hogar, que incluyen limpiadores de ventana y cocina; productos para el cuidado del cuerpo y cabello (por ejemplo, champús, preparaciones colorantes, acondicionadores y aerosoles para el cabello), preparaciones cosméticas (por ejemplo, cremas, desodorantes corporales o antitranspirantes) o productos para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, espuma para baño o ducha, aceites o geles, o un producto de higiene); un producto para el cuidado del 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 una toallita, un detergente para vajilla o detergente de superficie dura.

Como se ha anticipado anteriormente, la composición de la invención puede usarse ventajosamente para aportar un beneficio a los productos de consumo, tal como su efecto perfumante. Debido a que algunos de los compuestos de la fase oleosa descritos anteriormente también pueden tener propiedades saporíferas, cosméticas, para el cuidado de la piel, que contrarrestan el mal olor, bactericidas, fungicidas, farmacéuticas, agroquímicas, atrayentes o repelentes de insectos, resulta evidente que las microcápsulas de la invención también pueden usarse en formulaciones que sirven para fines saporíferos, cosméticos, para el cuidado de la piel, que contrarrestan el mal olor, bactericidas, fungicidas, farmacéuticos, agroquímicos, atrayentes o repelentes de insectos. De hecho, dichas microcápsulas poseen varias propiedades diferentes que las hace particularmente adecuadas para este fin.

Las proporciones en las que las microcápsulas según la invención pueden incorporarse en los diversos productos de consumo mencionados anteriormente pueden variar dentro de un amplio intervalo 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 coingredientes en un producto de consumo dado. Típicamente, los productos de consumo comprenden, basándose en el peso del producto de consumo total, desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 80 % en peso de microcápsulas según la presente invención. Preferentemente, los productos de consumo comprenden desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 30 % de microcápsulas. Más preferentemente, los productos de consumo comprenden desde aproximadamente el 0,1 % hasta aproximadamente el 15 % de microcápsulas.

Las formulaciones de los productos de consumo, en los que pueden incorporarse las microcápsulas de la invención, se pueden encontrar en la literatura abundante con relación a tales productos. Estas formulaciones no garantizan una descripción detallada en el presente documento, que podría, en cualquier caso, no ser exhaustiva. La persona experta en la técnica de formulación de tales productos de consumo es perfectamente capaz de seleccionar los componentes adecuados sobre la base de su conocimiento general y de la literatura disponible. En particular, los ejemplos de tales formulaciones se pueden encontrar en las patentes y solicitudes de patente con relación a tales productos, por ejemplo, en el documento WO 2008/016684 (páginas 10 a 14), en el documento US 2007/0202063 (párrafos [0044] a [0099]), en el documento WO 2007/062833 (páginas 26 a 44), en el documento WO 2007/062733 (páginas 22 a 40), en el documento WO 2005/054422 (páginas 4 a 9), en el documento EP 1741775, en el documento GB 2432843, en el documento GB 2432850, en el documento GB 2432851 o en el documento GB 2432852.

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para intensificar o prolongar el efecto de la fragancia característica de un ingrediente de perfume en una superficie, caracterizado porque dicha superficie, preferentemente en presencia de luz, se trata con

- a) una microcápsula de la invención, como se ha definido anteriormente, que contiene una fase oleosa que comprende al menos un compuesto fotolábil que genera, después de la exposición a la luz, un gas seleccionado entre el grupo que consiste en CO y CO₂, y, opcionalmente, que comprende al menos un foto-catalizador; y
- b) una composición perfumante de la invención, como se ha definido anteriormente, que comprende las microcápsulas de a); o
- c) un producto de consumo perfumado, como se ha definido anteriormente, que comprende la microcápsula de a); en las condiciones que son susceptibles de permitir la liberación de la fase oleosa.

Las superficies adecuadas para tal tratamiento son, en particular, textiles, superficies duras, cabello y piel.

Un procedimiento para liberar un perfume a partir de una microcápsula, como se ha definido anteriormente, caracterizado porque dicha microcápsula se expone a condiciones que permiten la degradación del α -cetoácido o α -

cetoéster fotolábil de Fórmula (I) con formación concomitante de un gas a una velocidad por encima de $8,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, preferentemente por encima de $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ es también un objetivo de la invención.

Breve descripción de los dibujos

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
- Figura 1: Imágenes de microscopio confocal de las Microcápsulas D según la invención, preparadas como se describe en el Ejemplo 3b, que contienen Romascone® como la fase oleosa y 2-oxo-2-fenilacetato de etilo como un α -cetoéster capaz de generar un gas después de la exposición a la luz. La primera imagen (a) se tomó antes de la exposición a la luz UVA, las otras (b-f) después del encendido de la luz UVA. Las imágenes muestran la formación del gas dentro de las cápsulas (por ejemplo, la flecha en la imagen (c)), seguida por la fuga de la fase oleosa fuera de las cápsulas (por ejemplo, la flecha en la imagen (d)).
- Figura 2: Comparación de la cantidad de acetato de 4-terc-butilciclohexilo (aceite de perfume) liberado a partir de las Microcápsulas A, preparadas como se describe en el Ejemplo 3a, que contienen un α -cetoéster capaz de generar un gas según la invención (-) y a partir de las Microcápsulas A comparativas equivalentes sin α -cetoéster preparadas como se describe en el Ejemplo comparativo 3a) (·····) como se determina por el análisis de espacio de cabeza dinámico después de la exposición de las microcápsulas a la luz.
- Figura 3: Comparación de la cantidad de Romascone® (aceite de perfume) liberado a partir de las Microcápsulas F, que contienen 2-oxo-2-fenilacetato de etilo, y K, que contienen 3-metil-2-oxopentanoato de etilo, capaz de generar un gas según la invención y preparadas como se describe en los Ejemplos 3b y 3c y la cantidad a partir de las Microcápsulas B comparativas de la técnica anterior equivalentes, que contienen 2-oxo-2-fenilacetato de fenetilo, y C sin un α -cetoéster y preparadas como se describe en los Ejemplos comparativos 3b y 3c como se determina por el análisis de espacio de cabeza dinámico después de la exposición de las microcápsulas a la luz.
- Figura 4: Comparación de la cantidad de Romascone® (aceite de perfume) liberado a partir de las Microcápsulas D (relación de compuesto fotolábil/aceite de perfume = 0,25), F (relación de compuesto fotolábil/aceite de perfume = 1), e I (relación de compuesto fotolábil/aceite de perfume = 3), que contienen 2-oxo-2-fenilacetato de etilo capaz de generar un gas según la invención y preparadas como se describe en el Ejemplo 3b y a partir de las Microcápsulas comparativas C de la técnica anterior equivalentes sin un α -cetoéster y preparadas como se describe en el Ejemplo comparativo 3c como se determina por el análisis de espacio de cabeza dinámico después de la exposición de las microcápsulas a la luz.
- Figura 5: Comparación de la cantidad de Romascone® (aceite de perfume) liberado a partir de las Microcápsulas E (relación de cubierta/fase oleosa = 0,16) y F (relación de cubierta/fase oleosa = 0,24), que contienen 2-oxo-2-fenilacetato de etilo capaz de generar un gas según la invención y preparadas como se describe en el Ejemplo 3b y a partir de las Microcápsulas comparativas C de la técnica anterior equivalentes (relación de cubierta/fase oleosa = 0,24) sin α -cetoéster y preparadas como se describe en el Ejemplo comparativo 3c como se determina por el análisis de espacio de cabeza dinámico después de la exposición de las microcápsulas a la luz.
- Figura 6: Comparación de la cantidad de Romascone® (aceite de perfume) liberado a partir de las Microcápsulas G (relación de cubierta/fase oleosa = 0,32), que contienen 2-oxo-2-fenilacetato de etilo capaz de generar un gas según la invención y preparadas como se describe en el Ejemplo 3b y a partir de las Microcápsulas comparativas C de la técnica anterior equivalentes (relación de cubierta/fase oleosa = 0,24) sin α -cetoéster y preparadas como se describe en el Ejemplo comparativo 3c como se determina por el análisis de espacio de cabeza dinámico después de la exposición de las microcápsulas a la luz.
- Figura 7: Cantidad de Romascone® (aceite de perfume) liberado a partir de las Microcápsulas P, que contienen 2-oxo-2-fenilacetato de etilo capaz de generar un gas según la invención y preparadas como se describe en el Ejemplo 3h.

50 A continuación, se ilustrará la invención mediante ejemplos que no deben entenderse como limitativos de la invención.

Ejemplos

La invención se describe posteriormente de una manera más detallada por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C). Los datos de espectro de RMN se registran en CDCl_3 (si no se indica de otro modo) en un espectrómetro Bruker AMX 400 o 500 en CDCl_3 a 400 o 500 MHz para ^1H y a 100,6 o 125,8 MHz para ^{13}C , los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ como el patrón, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz (br. = pico amplio). Se llevaron a cabo análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en un aparato Thermo Separation Products compuesto de un desgasificador de vacío en línea SpectraSystem SCM1000, una bomba cuaternaria SpectraSystem P4000, un automuestreador SpectraSystem AS3000 y un detector de matriz de diodos SpectraSystem UV6000LP. Las muestras (10 μl) se eluyeron a 1 ml/min en una columna C4 Macherey-Nagel Nucleosil® 120-5 (d.i. de 250 x 4 mm) con un gradiente de agua/acetonitrilo (conteniendo ambos el 0,1 % de ácido trifluoroacético) variando desde 1:1 hasta 1:4 (durante 5 min) y se analizaron a 254 nm. Se llevaron a cabo

análisis de cromatografía de gases (CG) en un sistema de CG Agilent Technologies 7890A equipado con un inyector Agilent Technologies de serie 7683B y un detector FDI. Se eluyeron las muestras (5 µl, relación de división 50:1) a 2,4 ml/min con helio en una columna capilar Agilent HP-5 (30 m, 0,32 mm de d.i., película 0,25 µm) a 60 °C durante 1 min, después a 200 °C a 20 °C/min; la temperatura del inyector estaba a 250 °C, la temperatura del detector a 280 °C. Los reactivos y disolventes disponibles en el mercado se usaron sin purificación adicional, si no se indica de otro modo. Las reacciones se llevaron a cabo en material de vidrio convencional con N₂.

Aunque se indican conformaciones o configuraciones específicas para algunos de los compuestos, esto no significa que se limite el uso de estos compuestos a los isómeros descritos. Según la invención, se espera que todos los isómeros de configuración o conformación posibles tengan un efecto similar.

10 Ejemplo 1

Preparación de α-cetoésteres capaces de generar un gas después de la exposición a la luz

Preparación de 2-oxo-2-fenilacetato de isopropilo

Una solución de ácido 2-oxo-2-fenilacético (16,21 g, 108 mmol), N,N-dimetilpiridin-4-amina (DMAP) (1,32 g, 10,8 mmol) y propan-2-ol (14,75 ml, 193,0 mmol) en diclorometano (120 ml) se enfrió en un baño de hielo antes de añadir una solución de N,N'-metandiilidenciclohexanamina (DCC) (26,41 g, 128,0 mmol) en diclorometano (90 ml) durante 1,5 h. La mezcla de reacción se agitó durante 30 min a 0 °C, después a 20 °C durante 29 h. El precipitado formado en la reacción se filtró y el filtrado se recogió en éter, se lavó con agua (3 veces), HCl al 10 %, (3 veces) y una solución saturada de Na₂CO₃ (2 veces). La capa orgánica se secó (Na₂SO₄) y se concentró. La cromatografía

en columna (SiO₂, heptano/éter 4:1) dio 17,40 g (84 %) de un aceite de color ligeramente amarillo.

RMN-¹H (400 MHz): δ 8,02-7,97 (m, 2 H); 7,68-7,62 (m, 1 H); 7,55-7,48 (m, 2 H); 5,33 (hept, J = 6,3, 1 H); 1,41 (d, J = 6,4, 6 H).

RMN-¹³C (100,6 MHz): δ 186,72 (s); 163,66 (s); 134,80 (d); 132,58 (s); 129,96 (d); 128,89 (d); 70,67 (d); 21,74 (q).

Preparación de 2-oxo-2-(p-tolil)acetato de etilo

Se suspendió tricloruro de aluminio (14,47 g, 109 mmol) en diclorometano (60 ml) a 0 °C antes de añadir por goteo 2-cloro-2-oxoacetato de etilo (12,1 ml, 109 mmol) durante 45 min. Después de la agitación durante 10 min, se añadió tolueno (11,6 ml, 109 mmol) durante 30 min y la mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente. Después de la agitación durante 1,5 h, la mezcla se vertió en hielo picado (300 g) y ácido clorhídrico concentrado (100 ml) y se extrajo con ciclohexano (100 ml). La capa orgánica se lavó con hidróxido de sodio (0,1 N, 100 ml) y una solución acuosa saturada de NaCl (2 x 80 ml), se secó (MgSO₄) y se concentró para dar 22,25 g de un aceite de color

amarillo, que aún contiene tolueno.

RMN-¹H (500 MHz): δ 7,90 (d, J = 8,3, 2 H); 7,29 (d, J = 8,0, 2 H); 4,43 (q, J = 7,2, 2 H); 2,42 (s, 3 H); 1,40 (t, J = 7,1, 3 H).

RMN-¹³C RMN (125,8 MHz): δ 186,11 (s); 164,07 (s); 146,22 (s); 130,16 (d); 130,08 (s); 129,63 (d); 62,20 (7); 21,89 (q); 14,12 (q).

Preparación de bis(2-oxo-2-fenilacetato) de etan-1,2-diilo

Una solución de ácido 2-oxo-2-fenilacético (14,50 g, 96,5 mmol), DMAP (6,30 g, 51,5 mmol) y etilen glicol (4,00 g, 64,4 mmol) en diclorometano (75 ml) se enfrió en un baño de hielo antes de añadir una solución de DCC (14,60 g, 71,0 mmol) en diclorometano (50 ml). Después, se añadió más ácido 2-oxo-2-fenilacético (14,50 g, 96,5 mmol) en diclorometano (20 ml), DMAP (6,30 g, 51,5 mmol) en diclorometano (20 ml) y DCC (14,60 g, 71,0 mmol) en diclorometano (35 ml). La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 6 h. El precipitado formado en la reacción se retiró por filtración y se lavó con diclorometano. El filtrado se lavó con HCl al 10 %, (2 veces), una solución saturada de Na₂CO₃ (2 veces) y una solución saturada de NaCl (2 veces). La capa orgánica se secó (Na₂SO₄) y se concentró para dar 18,80 g del producto bruto. La cromatografía en columna de

9,40 g (SiO₂, heptano/acetato de etilo 1:1) dio 7,16 g (89 %) de un sólido de color blanco.

RMN-¹H (400 MHz): δ 8,03-7,97 (m, 4 H); 7,67-7,61 (m, 2 H); 7,52-7,45 (m, 4 H); 4,74 (s, 4 H).

RMN-¹³C (100,6 MHz): δ 185,55 (s); 163,26 (s); 135,13 (d); 132,19 (s); 130,10 (d); 128,99 (d); 62,99 (t).

Preparación de 2-oxopentanoato de etilo

Una solución de ácido 2-oxopentanoico (3,00 g, 25,8 mmol), etanol (1,20 g, 25,8 mmol) y DMAP (0,32 g, 2,6 mmol) en diclorometano (30 ml) se enfrió con un baño de hielo antes de añadir por goteo una solución de DCC (5,86 g, 28,4 mmol) en diclorometano (15 ml) durante 30 min. La mezcla de reacción se agitó durante 10 min a 0 °C, después a temperatura ambiente durante 3 h. El precipitado formado durante la reacción se filtró en una frita de vidrio sinterizado y se enjuagó con diclorometano (15 ml). El filtrado se concentró a presión reducida (40 °C) y el residuo se recogió en dietiléter (100 ml). La fase orgánica se lavó con agua (3 veces 30 ml), una solución acuosa de HCl (10 %, 3 veces 30 ml), agua (30 ml), una solución acuosa saturada de NaHCO₃ (3 veces 30 ml) y agua (30 ml). Las fases acuosas se extrajeron nuevamente con dietiléter (100 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron (Na₂SO₄) y se concentraron a presión reducida (45 °C). La destilación bulbo a bulbo (120 °C, 800 Pa (8 mbar)) dio 1,80 g (45 %) de un aceite incoloro.

RMN-¹H (500 MHz): δ 4,32 (q, J = 7,2, 2 H), 2,82 (t, J = 7,2, 2 H), 1,67 (hex., J = 7,4, 2 H), 1,37 (t, J = 7,2, 3 H), 0,97 (t, J = 7,5, 3 H).

RMN-¹³C (125,8 MHz): δ 194,67 (s), 161,32 (s), 62,35 (t), 41,14 (t), 16,54 (t), 14,03 (q), 13,52 (q).

Ejemplo 2

5 Degradación de α-cetoácidos y α-cetoésteres capaces de generar un gas después de la exposición a la luz

Se disolvieron α-cetoácidos o α-cetoésteres según la invención (0,08 mmol) en acetonitrilo (10 ml). Las soluciones (5 ml) se colocaron en una celda de vidrio Pyrex® termostatzado a 25 °C (±1 °C) y se expusieron a luz UVA con una lámpara SAN-40 Sanalux (origen: Sanalux GmbH) con 3,1 mW/cm (a distancia de aprox. 15 cm desde la lámpara) durante 120 min. La degradación del compuesto estaba seguida del análisis de HPLC y/o CG (véase anteriormente) a intervalos de tiempo constante. Antes de la irradiación (t₀), una primera alícuota de la solución (50 μl) se retiró por pipeteado, se diluyó con acetonitrilo (950 μl para análisis de HPLC, 50 μl para análisis de CG) y se analizó. Después, la lámpara se encendió y las alícuotas adicionales de las soluciones se pipetearon (cada 10 min durante 2 h), se diluyeron y se analizaron como se ha descrito anteriormente.

Se obtuvieron las constantes de velocidad de primer orden (k_{obs}) observadas según la Ecuación 1 representando el logaritmo natural negativo de las áreas de los picos (decrecientes) medidas al tiempo t (A_t) sobre el medido en el tiempo t₀ (A₀) frente al tiempo.

$$A_t = A_0 e^{-k_{obs} t} \quad (\text{Ec. 1})$$

La regresión lineal dio líneas rectas con buenos coeficientes de correlación (r²). Las constantes de velocidad de medición se desglosaron en la Tabla 1.

20 Tabla 1: Constantes de velocidad de primer orden observadas para la degradación de α-cetoácidos y α-cetoésteres según la invención después de la exposición a luz UVA (3,1 mW/cm) en acetonitrilo a 25 °C (datos promedio de al menos dos mediciones).

α-Cetoácido o α-cetoéster	k _{obs} [s ⁻¹]	Procedimiento
Ácido 2-oxo-2-fenilacético (origen: Alfa Aesar)	2,87 x 10 ⁻⁴	HPLC
2-oxo-2-fenilacetato de etilo (origen: Aldrich)	7,87 x 10 ⁻⁴	HPLC
2-oxo-2-fenilacetato de isopropilo	7,20 x 10 ⁻⁴	HPLC
2-oxo-2-(p-tolil)acetato de etilo	4,11 x 10 ⁻⁴	HPLC
Bis(2-oxo-2-fenilacetato) de etan-1,2-diilo	5,57 x 10 ⁻⁴	HPLC
2-oxopropanoato de etilo (origen: Acros)	1,91 x 10 ⁻⁴	CG
2-oxopentanoato de etilo	2,03 x 10 ⁻⁴	CG
(±)-3-metil-2-oxopentanoato de etilo (origen: Firmenich SA)	3,10 x 10 ⁻⁴	CG

Ejemplo 3

25 Preparación de microcápsulas según la presente invención que contienen un α-cetoácido o α-cetoéster fotolábil capaz de generar un gas después de la exposición a la luz y una molécula de fragancia como la fase oleosa

Protocolo general para la preparación de microcápsulas de poliurea de la presente invención que contienen un α-cetoácido o α-cetoéster fotolábil:

30 En un vaso de precipitados, un poliisocianato (Desmodur® N100, Biuret de hexametileno diisocianato, origen: Bayer AG o Takenate® D-110N, Trimetilol propano aducto de diisocianato de xilileno, origen Mitsui Chemicals) y el α-cetoéster fotolábil de la invención se disolvieron en el aceite de perfume (origen: Firmenich SA). La fase oleosa compuesta del α-cetoéster fotolábil y el aceite de perfume se añadió a una solución de poli(alcohol vinílico) (PVOH) 18-88 (aproximadamente 0,42 g, origen: Aldrich) al 1 % en peso en agua (aproximadamente 42 ml). Una emulsión se preparó por agitación Ultra-Turrax (modelo S25N 10G) entre 15.000 y 24.000 rpm durante 2 min. El tamaño de gota se controló por microscopio de luz. Después, se introdujo la emulsión a temperatura ambiente en un reactor de 35 250 ml y se agitó con un ancla a 350 rpm. Una solución de carbonato de guanidina (origen: Aldrich) o (1H-1,2,4-Triazol-3,5-diamina guanazol, origen: Alfa Aesar) en agua (aproximadamente 5 ml) se añadió por goteo a la emulsión durante 1 h. La mezcla de reacción se calentó desde temperatura ambiente hasta 70 °C durante 1 h al pH indicado más abajo, después se mantuvo a 70 °C durante 2 h y, finalmente, se enfrió a temperatura ambiente para 40 proporcionar una dispersión de color blanco. A continuación, se indican las respectivas cantidades.

a) Preparación de las Microcápsulas A según el protocolo general

Las Microcápsulas A se prepararon con Desmodur® N100, 2-oxo-2-fenilacetato de etilo, acetato de 4-terc-butilciclohexilo (origen: Firmenich SA) y carbonato de guanidina a pH 10,5.

Tabla 2: Composición de las Microcápsulas A

Producto	Cantidad (g)
Desmodur® N100 (un poliisocianato)	1,17
2-oxo-2-fenilacetato de etilo (un α-cetoéster fotolábil)	14,00
Acetato de 4-terc-butilciclohexilo (un aceite de perfume)	3,52
PVOH 18-88	0,50
Carbonato de guanidina (una poliamina)	0,4
Agua	51,50
Relación de aceite de perfume/compuesto fotolábil	0,25
Relación de cubierta/fase oleosa	0,09

5

b) Preparación de las Microcápsulas B a J según el protocolo general

Las Microcápsulas B-J se prepararon con Takenate® D-110N, 2-oxo-2-fenilacetato de etilo, Romascone® (2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexanocarboxilato de metilo, origen: Firmenich SA) o/y Hedione® HC (2-((1S,2R)-3-oxo-2-pentilciclopentil)acetato de metilo, origen: Firmenich SA), guanazol a pH 5.

10

Tabla 3: Composición de las Microcápsulas B a J

Microcápsulas	Takenate®D-110N(un poliisocianato)[g]	Guanazol (una poliamina)[g]	2-oxo-2-fenilacetato de etilo (un-cetoéster fotolábil)[g]	Romascone®(un aceite de perfume)[g]	Hedione®HC (un aceite de perfume)	PVOH 1888 [g]	Agua [g]	Relaciónde aceite de perfume/compuesto fotolábil	Relaciónde cubierta/fase oleosa
B	4,70	0,86	15,77	1,76	-	0,42	46,59	0,11	0,32
C	2,34	0,43	13,64	3,39	-	0,46	50,64	0,25	0,16
D	3,52	0,65	14,03	3,51	-	0,42	46,70	0,25	0,24
E	2,34	0,44	8,81	8,76	-	0,42	46,60	1	0,16
F	3,52	0,66	8,76	8,76	-	0,44	48,97	1	0,24
G	4,70	0,87	8,76	8,77	-	0,42	46,58	1	0,32
H	2,35	0,43	4,39	13,42	-	0,42	46,59	3	0,16
I	2,36	0,44	4,38	6,57	6,59	0,42	46,58	3	0,16
J	2,34	0,43	1,76	7,88	7,88	0,42	46,60	9	0,16

c) Preparación de las Microcápsulas K según el protocolo general

Se prepararon las Microcápsulas K con Takenate® D-110N, 3-metil-2-oxopentanoato de etilo, Romascone®, Hedione® HC y guanazol a pH 5.

Tabla 4: Composición de las Microcápsulas K

Producto	Cantidad (g)
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	2,36
Etil-3-metil-2-oxopentanoato (un α -cetoéster fotolábil; origen: Firmenich SA)	4,38
Hedione® HC (un aceite de perfume)	6,59
Romascone® (un aceite de perfume)	6,57
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (una poliamina)	0,44
Agua	46,58
Relación de aceite de perfume/compuesto fotolábil	3
Relación de cubierta/fase oleosa	0,16

5 d) Preparación de las Microcápsulas L según el protocolo general

Se prepararon las Microcápsulas L con Takenate® D-110N, 2-oxopropanoato de etilo, Romascone® y guanazol a pH 5.

Tabla 5. Composición de las Microcápsulas L

Producto	Cantidad (g)
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	3,51
2-oxopropanoato de etilo (un α -cetoéster fotolábil)	8,76
Romascone® (un aceite de perfume)	8,76
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (una poliamina)	0,66
Agua	46,60
Relación de aceite de perfume/compuesto fotolábil	1
Relación de cubierta/fase oleosa	0,24

e) Preparación de las Microcápsulas M según el protocolo general

10 Se prepararon las Microcápsulas M con Takenate® D-110N, ácido 2-oxo-2-fenilacético, Romascone® y guanazol a pH 5.

Tabla 6: Composición de las Microcápsulas M

Producto	Cantidad (g)
Takenate® D-110N (un poliisocianato)	3,51
Ácido 2-oxo-2-fenilacético (un α -cetoéster fotolábil)	4,37
Romascone® (un aceite de perfume)	13,13
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (una poliamina)	0,65
Agua	47,12
Relación de aceite de perfume/compuesto fotolábil	3
Relación de cubierta/fase oleosa	0,24

f) Preparación de las Microcápsulas N según el protocolo general

15 Se prepararon las Microcápsulas N con Takenate® D-110N, 2-oxo-2-fenilacetato de isopropilo, Romascone® y guanazol a pH 5.

Tabla 7: Composición de las Microcápsulas N

Producto	Cantidad (g)
Takecate® D-110N (un poliisocianato)	3,51
2-oxo-2-fenilacetato de isopropilo (un α -cetoéster fotolábil)	8,75
Rasmascone® (un aceite de perfume)	8,75
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (una poliamina)	0,66
Agua	46,63
Relación de aceite de perfume/compuesto fotolábil	1
Relación de cubierta/fase oleosa	0,24

g) Preparación de las Microcápsulas O preparadas con una cubierta de aminoplasto de melamina-formaldehído

5 En un reactor Schmizo de 250 ml, se disolvieron Urecol SMV (Origen: BASF, 4,70 g), Alcapsol 144 (Origen: CIBA, 4,72 g) en agua (56,47 g) para dar una solución incolora a pH 5,03 en presencia de ácido acético. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Una solución de Takecate® D-110N (0,62 g), 2-oxo-2-fenilacetato de etilo (11,02 g) y Romascone® (11,03 g) se añadió en la solución acuosa. Una emulsión se preparó por agitación Ultra-Turrax (modelo S25N 10G) a 13.500 rpm durante 2 min. El tamaño de gota se controló por microscopio de luz. Después, se introdujo la emulsión a temperatura ambiente en un reactor de 250 ml y se agitó con un ancla a 350 rpm. La mezcla de reacción se calentó desde temperatura ambiente hasta 90 °C durante 1 h y, después, se mantuvo a 90 °C durante 3 h para proporcionar una dispersión de color blanco.

h) Preparación de las Microcápsulas P preparadas con una cubierta de aminoplasto libre de formaldehído

15 En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron oxalaldehído (2,12 g), 2,2-dimetoxiacetaldehído (1,71 g), ácido 2-oxoacético (0,74 g), bencen-1,3,5-triamina (1,11 g) en agua (1,90 ml) a pH 9,44. La mezcla de reacción se agitó a 45 °C durante 25 min y se añadió agua (8,35 ml) a pH 9,3. La mezcla de reacción se añadió en una solución de 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina (0,98 g) y Ambergum 1221 en solución al 2 % en peso en agua (33,2 g). Una solución de 2-oxo-2-fenilacetato de etilo (10,51 g), Romascone® (10,51 g) y Takecate® D-110N (2,65 g) se añadió a la mezcla de reacción y una emulsión se preparó con un agitador Ultra-Turrax (modelo S25N 10G) a 21.000 rpm a temperatura ambiente durante 2 min. La emulsión se agitó a 60 °C durante 4 h. El medio se enfrió lentamente a temperatura ambiente con agitación.

Ejemplo comparativo 3

Preparación de las microcápsulas comparativas sin un α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil (cápsulas según la técnica anterior)

25 a) Preparación de las Microcápsulas comparativas A que corresponden a las Microcápsulas A sin a α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil

30 En un vaso de precipitados, se disolvió un poliisocianato (Desmodur N100, 1,17 g, 6,1 mmol) en acetato de 4-terc-butilciclohexilo (18,00 g, 91,0 mmol). La fase oleosa con la fragancia se añadió a una solución acuosa de PVOH 18-88 (50 g, 1 % en peso de agua). Una emulsión se preparó por agitación Ultra-Turrax (modelo S25N 10G) a 24.000 rpm durante 2 min. El tamaño de gota se controló por microscopio de luz. Después, se introdujo la emulsión a temperatura ambiente en un reactor de 250 ml y se agitó con un ancla a 350 rpm. Una solución de carbonato de guanidina (0,4 g, 4,4 mmol) en agua (2 g) se añadió por goteo a la emulsión durante 1 h. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 1 h, después se mantuvo a 70 °C durante 2 h y se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar una dispersión de color blanco.

35 b) Preparación de las Microcápsulas comparativas B que corresponden a las Microcápsulas F con una profragancia fotolábil según el documento WO 2013/079435, en lugar de un α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil

Se prepararon las Microcápsulas comparativas B con Takecate® D-110N, 2-oxo-2-fenilacetato de fenetilo, Romascone® y guanazol a pH 5, según el protocolo general del Ejemplo 3.

Tabla 8: Composición de las Microcápsulas comparativas B

Producto	Cantidad (g)
Takecate® D-110N (un poliisocianato)	3,52
2-oxo-2-fenilacetato de fenetilo (un α -cetoéster fotolábil)	8,75
Rasmascone® (un aceite de perfume)	8,77
PVOH 18-88	0,44
Guanazol (una poliamina)	0,66
Agua	48,56
Relación de aceite de perfume/compuesto fotolábil	1
Relación de cubierta/fase oleosa	0,24

c) Preparación de las Microcápsulas comparativas C que corresponden a las Microcápsulas E sin un α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil

- 5 Se prepararon las Microcápsulas comparativas C con Takecate® D-110N, Hedione® HC, Romascone® y guanazol, según el protocolo general del Ejemplo 3.

Tabla 9: Composición de las Microcápsulas comparativas C

Producto	Cantidad (g)
Takecate® D-110N (un poliisocianato)	3,52
Hedione® HC (un aceite de perfume)	8,75
Rasmascone® (un aceite de perfume)	8,77
PVOH 18-88	0,44
Guanazol (una poliamina)	0,65
Agua	48,57
Relación de aceite de perfume/compuesto fotolábil	1
Relación de cubierta/fase oleosa	0,24

Ejemplo 4

- 10 Liberación de la fase oleosa a partir de las microcápsulas después de la exposición a la luz

Liberación de la fase oleosa a partir de microcápsulas que contienen un α -cetoéster fotolábil según la invención después de la exposición a la luz, seguida de microscopía confocal

- 15 Para demostrar la liberación de la fase oleosa a partir de las microcápsulas según la invención después de la exposición a la luz, una dispersión de las Microcápsulas D, obtenidas como se describe en el Ejemplo 3b, se diluyeron con agua (2 veces) y se dejaron decantar. El sobrenadante de la fase acuosa se pipeteó y la dispersión de las microcápsulas restantes se diluyó adicionalmente con agua. Esta dispersión se colocó después en un portaobjetos de vidrio y se dejó secar durante 2 h. El portaobjetos de vidrio se examinó en un microscopio confocal (Leica DM RXE, equipado con una cámara DFC300FX) usando una amplificación de imagen de 1,6 veces y 40 veces. Se usó luz blanca para localizar las microcápsulas en el portaobjetos de vidrio. Después, la luz UVA (340-380 nm) se encendió y se tomaron fotografías a intervalos de tiempo regulares.
- 20

- La Figura 1 representa fotografías típicas obtenidas por la irradiación de las Microcápsulas D. La primera imagen (Figura 1a) se tomó antes de encender la luz blanca y muestra las microcápsulas intactas. Después de la exposición a luz UVA, se puede observar la formación de burbujas de gas dentro de las cápsulas (como, por ejemplo, se indica mediante la flecha en la Figura 1c para una de las microcápsulas), seguida de la fuga de la fase oleosa fuera de las cápsulas (aparición de una sombra gris en el fondo de las microcápsulas, como, por ejemplo, se indica mediante la flecha en la Figura 1d).
- 25

Se hicieron observaciones similares con una serie de otras microcápsulas según la presente invención y se prepararon como se describe en el Ejemplo 3.

Liberación de la fase oleosa a partir de las microcápsulas que contienen un α -cetoéster fotolábil según la invención después de la exposición a la luz, seguida de análisis de espacio de cabeza dinámico.

Se diluyeron dispersiones de las microcápsulas, obtenidas como se describe en los Ejemplos 3 y Ejemplos comparativos 3 en agua para tener la misma concentración de fragancia en la fase oleosa en todas las muestras. Una alícuota (0,1 a 0,2 g) de esta dispersión se colocó en un portaobjetos de vidrio (se eligieron las alícuotas por tener la misma cantidad de perfume en cada experimento) y se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad durante 24 h. La composición de estas dispersiones se desglosa en la Tabla 10. El portaobjetos de vidrio se colocó, después, dentro de la celda de muestreo del espacio de cabeza (aprox. 500 ml de volumen interior y se expuso a un flujo de aire constante de aprox. 200 ml/min. El aire se filtró a través de carbón activado y se aspiró a través de una solución saturada de NaCl para dar una humedad constante de aprox. el 75 %. Los portaobjetos de vidrio se mantuvieron en la oscuridad y, después de 5 minutos, los volátiles evaporados se adsorbieron durante 10 minutos en un cartucho Tenax® limpio (0,10 g). Después, los portaobjetos de vidrio se irradiaron con luz xenón (Heraeus Suntest CPS a aproximadamente 45000 lux). Los volátiles evaporados se adsorbieron durante 10 minutos en un cartucho Tenax® limpio (0,10 g) cada 15 min. Los cartuchos se adsorbieron térmicamente en un termodesorbedor TurboMatrix ATD Perkin Elmer, inyectado en un cromatógrafo de gases 7890A Agilent Technologies equipado con una columna de capilaridad HP-1 y se eluyeron usando un gradiente de temperatura partiendo a 60 °C, después con calentamiento a 200 °C a 15 °C/min. La cantidad de fragancias liberadas se cuantificó por calibración convencional interna.

Los resultados obtenidos del análisis del espacio de cabeza después de la irradiación de las diferentes muestras se resumen en las Figuras 2-7.

Tabla 10: Composición de las dispersiones colocadas en los portaobjetos de vidrio para análisis de espacio de cabeza

Dispersión	Dispersión de masa [g]	Masa de agua [g]	Concentración de volátiles (% en peso)
Microcápsulas comparativas A (Ejemplo comparativo 3a) (Técnica anterior)	0,104	5,036	0,51
Microcápsulas comparativas B (Ejemplo comparativo 3b) (Técnica anterior)	0,100	5,200	0,50
Microcápsulas comparativas C (Ejemplo comparativo 3c) (Técnica anterior)	0,100	5,000	0,51
Microcápsulas A (Ejemplo 3a)	0,518	4,724	0,49
Microcápsulas D (Ejemplo 3b)	0,106	2,622	0,21
Microcápsulas E (Ejemplo 3b)	0,100	5,000	0,51
Microcápsulas F (Ejemplo 3b)	0,102	5,294	0,52
Microcápsulas G (Ejemplo 3b)	0,100	5,000	0,50
Microcápsulas I (Ejemplo 3b)	0,100	4,000	0,67
Microcápsulas K (Ejemplo 3c)	0,109	5,003	0,56
Microcápsulas P (Ejemplo 3h)	0,100	4,200	0,51

Los datos en las Figuras 2-7 claramente demuestran que las concentraciones de aceite de perfume en los espacios de cabeza considerablemente superiores se midieron en los espacios de cabeza de las microcápsulas que contenían un α -cetoéster fotolábil según la invención, en comparación con las microcápsulas de la técnica anterior equivalente. La presencia de un α -cetoéster fotolábil de generación de gas es, de este modo, adecuada para eficazmente activar la liberación de una fase oleosa encapsulada sin requerir raspado o frotación de las microcápsulas para mecánicamente fragmentar la cubierta.

Ejemplo 5Liberación de la fase oleosa a partir de las microcápsulas después de la exposición a la luz en una aplicación de limpieza de uso múltiple

5 El uso como ingrediente perfumante de las microcápsulas de la presente invención se ha sometido a ensayo en un limpiador de superficies de uso múltiple (APC). Se ha preparado una formulación de APC con la siguiente composición final:

	Neodof 91-8 (origen: Shell Chemicals)	5,0 % en peso
	Marlon® A 375 (origen: Hüls AG)	4,0 % en peso
	Cumolsulfonato de sodio	2,0 % en peso
10	Kathon® CG (origen: Rohm y Haas)	0,2 % en peso
	Agua	88,8 % en peso

15 Una dispersión acuosa de las Microcápsulas E según la presente invención (17,8 mg), preparadas como se describe en el Ejemplo 3b, que contienen Romascone® como la fase oleosa y 2-oxo-2-fenilacetato de etilo como el α -cetoéster fotolábil capaz de generar un gas después de la exposición a la luz, se pesó en la formulación de APC (1 ml). Después, la muestra se diluyó con agua corriente desmineralizada (9 ml). Como referencia, otra muestra de APC se preparó de la misma forma usando una dispersión acuosa de las Microcápsulas comparativas C (17,8 mg), preparadas como se describe en el Ejemplo comparativo 3c, que contienen la misma cantidad de Romascone® como Microcápsulas E y Hedione® HC como la fase oleosa, pero ningún α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil capaz de generar un gas. Las dos muestras se agitaron vigorosamente y, después, cada una se depositó como una película en una placa de vidrio (aprox. 4 x 10 cm) cuidadosamente pipeteando 0,75 ml de las muestras diluidas en la superficie del sustrato. Las muestras, después, se recubrieron con un disco de cristalización de aprox. 2,5 l y se dejaron reposar a temperatura ambiente en la oscuridad. Después de un día, los sustratos se colocaron cada uno dentro de una celda de muestreo del espacio de cabeza (aprox. 625 ml) y se expusieron a un flujo de aire constante de aprox. 200 ml/min. El aire se filtró a través de carbón activado y se aspiró a través de una solución saturada de NaCl (para asegurar una humedad constante del aire de aprox. el 75 %). Las celdas de muestreo del espacio de cabeza se colocaron dentro de la lámpara de xenón (descrita anteriormente). Sin encender la lámpara, los volátiles se adsorbieron en un cartucho Tenax® de residuos durante 5 min, después en un cartucho Tenax® limpio durante 10 min. A continuación, la lámpara se encendió y las muestras se expusieron a luz xenón a aproximadamente 45000 lux. Los volátiles se adsorbieron en un cartucho Tenax® limpio durante 10 min y en un cartucho Tenax® de residuos durante 5 min. Esta secuencia se repitió 3 veces. Después, los volátiles se adsorbieron en un cartucho Tenax® limpio durante 10 min y en un cartucho Tenax® de residuos durante 20 min. Esta secuencia se repitió dos veces. Se recogieron un total de ocho puntos de datos (el primero sin exposición a la luz; los otros siete después de la exposición continua a la luz xenón). Los cartuchos de residuos se desecharon; los otros se desorbieron en un termodesorbedor TurboMatrix ATD 350 Perkin Elmer acoplado a un sistema de CG 7890A Agilent Technologies equipado con una columna de capilaridad MS HP-5 (30 m, 0,25 mm de d.i., película 0,25 μ m) y un espectrómetro de masa cuadrupolo de serie GC/MSD 5975C Agilent Technologies. La cantidad de Romascone® en el espacio de cabeza se cuantificó por CG/EM eluyendo los volátiles con un gradiente de temperatura de dos etapas partiendo de 60 °C durante 1 min, después se llevó a 200 °C a 15 °C/min y a 260 °C a 25 °C/min y usando control iónico seleccionado. Las concentraciones del espacio de cabeza (en ng/l de aire) se obtuvieron por calibraciones convencionales externas de Romascone® usando soluciones de etanol de cinco diferentes concentraciones e inyectando 0,2 μ l de las soluciones de calibración en cartuchos Tenax® limpios, que se desorbieron inmediatamente en las mismas condiciones que aquellos que resultan del muestreo de los espacios de cabeza. Todas las mediciones se realizaron al menos dos veces. Las concentraciones del espacio de cabeza de Romascone® medidas por encima de las placas de vidrio se desglosan en la Tabla 11.

45 Tabla 11: Concentraciones del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las microcápsulas en la oscuridad y después de la exposición a la luz xenón (a 45000 lux) en una aplicación de APC en vidrio.

Punto de Datos n.º	Después de la exposición a	Concentración del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las Microcápsulas comparativas C que contienen Romascone® y Hedione® HC y ningún α -cetoéster fotolábil [ng/l] de aire	Concentración del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las Microcápsulas E que contienen Romascone® y 2-oxo-2-fenilacetato de etilo como el α -cetoéster fotolábil [ng/l] de aire
1	Oscuridad (15 min)	77,3	11,7
2	Luz (10 min)	40,3	5,7
3	Luz (25 min)	12,1	348,2
4	Luz (40 min)	14,9	1285,8

(continuación)

Punto de Datos n.º	Después de la exposición a	Concentración del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las Microcápsulas comparativas C que contienen Romascone® y Hedione® HC y ningún α -cetoéster fotolábil [ng/l] de aire	Concentración del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las Microcápsulas E que contienen Romascone® y 2-oxo-2-fenilacetato de etilo como el α -cetoéster fotolábil [ng/l] de aire
5	Luz (55 min)	25,9	1672,5
6	Luz (70 min)	24,3	1052,2
7	Luz (100 min)	23,9	486,2
8	Luz (130 min)	18,9	153,7

Después de 40 min de irradiación con luz xenón, se liberaron aproximadamente 85 veces más de Romascone® en los espacios de cabeza por encima de las microcápsulas según la invención, en comparación con la muestra de referencia. Estos datos claramente demuestran que se pueden liberar concentraciones del espacio de cabeza considerablemente superiores de Romascone® usando un α -cetoéster fotolábil capaz de generar un gas y exponer la muestra a la luz, en comparación con una microcápsula de referencia sin α -cetoéster fotolábil. Además, la liberación de la fase oleosa de las microcápsulas según la presente invención no requiere una fragmentación mecánica de las microcápsulas, típicamente obtenidas frotando o raspando las cápsulas. Las microcápsulas según la presente invención son adecuadas, de este modo, para incrementar la cantidad de fragancia liberada de una formulación limpiadora para uso múltiple en superficies duras.

Ejemplo 6

Liberación de la fase oleosa a partir de las microcápsulas después de la exposición a la luz en una aplicación de suavizante de tejidos

El uso como ingrediente perfumante de las microcápsulas de la presente invención se ha sometido a ensayo en un suavizante de tejidos. Se usó una formulación de suavizante de tejidos con la siguiente composición final:

Stepantex VL90 A (origen: Stepan)	16,5 % en peso
Cloruro de calcio (10 % de solución acuosa)	0,6 % en peso
Agua	82,9 % en peso

Una dispersión acuosa de las Microcápsulas E según la presente invención (150,9 mg), se preparó como se describe en el Ejemplo 3b, que contienen Romascone® como la fase oleosa y 2-oxo-2-fenilacetato de etilo como el α -cetoéster fotolábil capaz de generar un gas después de la exposición a la luz, y se añadió agua (1 ml) a la formulación de suavizante de tejidos mencionado anteriormente (1,8 g). Como referencia, se preparó otra muestra de suavizante de tejidos de la misma forma usando una dispersión acuosa de las Microcápsulas comparativas C (150,3 mg), preparadas como se describe en el Ejemplo comparativo 3c, que contienen la misma cantidad de Romascone® como Microcápsulas E y Hedione® HC como la fase oleosa, pero ningún α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil capaz de generar un gas.

Después de la homogenización, las muestras se dispersaron en un vaso de precipitados con 600 ml de agua corriente fría desmineralizada. Una alícuota de las dispersiones (4 g) se pipetearon, cada una, en la superficie de una lámina de algodón convencional (tela de algodón de ensayo EMPA n.º 221, origen: Eidgenössische Materialprüfanstalt (EMPA), lavada previamente con un detergente en polvo no perfumado y cortada en láminas de aprox. 1 x 12 cm). Las láminas de algodón se secaron en línea durante un día en la oscuridad y, después, cada una, se colocó dentro de una celda de muestreo del espacio de cabeza (aprox. 160 ml). Las celdas de muestreo del espacio de cabeza se colocaron dentro de la lámpara de xenón (descrita anteriormente), termostalizadas a 25 °C y expuestas a un flujo de aire constante de aprox. 200 ml/min. El aire se filtró a través de carbón activado y se aspiró a través de una solución saturada de NaCl (para asegurar una humedad de aire constante de aprox. el 75 %). Los volátiles se muestrearon y analizaron como se ha descrito anteriormente (Ejemplo 5). Las mediciones se realizaron por duplicado.

Las concentraciones del espacio de cabeza de Romascone® medidas por encima de las láminas de algodón se desglosan en la Tabla 12.

Tabla 12: Concentraciones del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las microcápsulas en la oscuridad y después de la exposición a la luz xenón (a 45000 lux) en una formulación de suavizante de tejidos en algodón.

Punto de Datos n.º	Después de la exposición a	Concentración del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las Microcápsulas comparativas C que contienen Romascone® y Hedione® HC y ningún α -cetoéster fotolábil [ng/l] de aire	Concentración del espacio de cabeza de Romascone® liberado de las Microcápsulas E que contienen Romascone® y 2-oxo-2-fenilacetato de etilo como el α -cetoéster fotolábil [ng/l] de aire
1	oscuridad (15 min)	442,1	183,8
2	Luz (10 min)	184,6	81,8
3	Luz (25 min)	120,1	69,1
4	Luz (40 min)	62,7	87,3
5	Luz (55 min)	24,1	82,4
6	Luz (70 min)	14,7	66,7
7	Luz (100 min)	8,3	51,7
8	Luz (130 min)	5,2	42,2

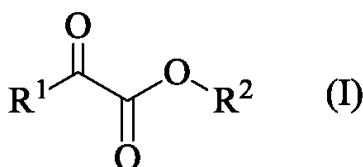
- 5 Los datos muestran que se liberó menos Romascone® de las Microcápsulas E que contienen el α -cetoéster fotolábil en comparación con las Microcápsulas comparativas C sin α -cetoéster fotolábil cuando se realiza el muestreo en la oscuridad (Punto de datos 1). Después de encender la luz, se observó un efecto de larga duración de liberación de Romascone® para la muestra que contiene Microcápsulas E según la invención con respecto a la referencia. Se midieron las concentraciones de espacios de cabeza superiores de Romascone® después de la exposición de las microcápsulas a la luz durante 40 min (Punto de datos 4). Después de la exposición a la luz durante 130 min (Punto de datos 8), se liberó aproximadamente 8 veces más de Romascone® de las Microcápsulas E según la invención después de la referencia. Las microcápsulas según la presente invención son adecuadas, de este modo, para incrementar la cantidad de fragancia liberada de una formulación de suavizante de tejidos en materiales textiles.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Una microcápsula no difusiva que comprende:

A. un núcleo que comprende:

- 5 - una fase oleosa;
 - al menos un α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil capaz de generar, después de la exposición a la luz, un gas seleccionado entre el grupo que consiste en CO y CO₂ y que es de Fórmula



en la que R¹ representa:

- 10 i) un grupo hidrocarburo C₁₋₁₆ que comprende, opcionalmente, de uno a cuatro átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, con la condición de que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO; o
 ii) un grupo de Fórmula R¹(CO-COOR²)_n en la que R² tiene el mismo significado que posteriormente y R¹ es un grupo hidrocarburo C₂₋₁₀, que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno, con la condición de que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO, en la que R¹ está ligado al grupo funcional ceto del α -cetoácido o α -cetoéster y en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 4;

y en la que R² representa ya sea un átomo de hidrógeno o un ion de metal alcalino o un grupo primario o secundario que es:

- 20 a) un grupo hidrocarburo C₁₋₄ que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno; o
 b) un grupo hidrocarburo C₅₋₂₂ que comprende, opcionalmente, de uno a diez átomos de oxígeno o de uno a dos átomos de nitrógeno; con la condición de que dicho grupo hidrocarburo C₅₋₂₂ sea tal que el aldehído o cetona correspondiente del resto O-R² sea un compuesto sin olor; o
 c) un grupo de Fórmula R²(OOC-CO-R¹)_n en la que R¹ tiene el mismo significado que anteriormente y R² es un grupo hidrocarburo C₂₋₁₂ que comprende, opcionalmente, de uno a seis átomos de oxígeno y en la que R² está ligado al grupo funcional éster del α -cetoéster y en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 4; con la condición de que al menos uno de R¹ o R² sea un grupo como se define en i) o a) o b) respectivamente; y

- que comprende, opcionalmente, al menos un foto-catalizador; y

30 B. una cubierta que rodea dicho núcleo formada por polimerización interfacial o por un proceso de separación de fases inducido por polimerización o por coacervación.

2. Una microcápsula según la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende, en base al peso total de la microcápsula, desde aproximadamente el 20 % hasta aproximadamente el 96 % de fase oleosa.

3. Una microcápsula según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** R¹ representa:

- 35 i) un grupo hidrocarburo C₁₋₁₀ que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, con la condición de que ningún heteroátomo esté directamente conectado al grupo CO; o
 ii) un grupo de Fórmula R¹(CO-COOR²)_n en la que R² tiene el significado expuesto en la reivindicación 1; R¹ es un grupo hidrocarburo C₂₋₆ y n es igual a 1 o 2.

4. Una microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo primario o secundario que es:

- 40 a) un grupo hidrocarburo C₂₋₄ que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno o nitrógeno; o
 b) un grupo hidrocarburo C₅₋₁₆ que comprende, opcionalmente, de uno a siete átomos de oxígeno o uno o dos átomos de nitrógeno; con la condición de que dicho grupo hidrocarburo C₂₋₁₆ sea tal que el aldehído o cetona correspondiente del resto O-R² sea un compuesto sin olor; o
 c) un grupo de Fórmula R²(CO-COOR²)_n en la que R² tiene el significado que se expone en la reivindicación 1 y R² es un grupo hidrocarburo C₂₋₆ que comprende, opcionalmente, uno o dos átomos de oxígeno y n es igual a 1 o 2.

5. Una microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dicho α -cetoácido o α -cetoéster genera un gas después de la exposición a la luz a una longitud de onda comprendida entre 450 y

320 nm.

6. Una microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** comprende, en base al peso total de la microcápsula, desde el 10 % hasta el 50 % de un α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil.
- 5 7. Una microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** comprende, en base al peso total de la microcápsula, desde el 1 % hasta el 20 % de al menos un foto-catalizador.
8. Una microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** la cubierta que rodea dicho núcleo es una resina de aminoplasto, poliamida, poliéster, poliurea o poliuretano o una mezcla de las mismas.
- 10 9. Una microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** dicha cubierta tiene un espesor que varía entre 20 y 500 nm.
10. Una microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** la fase oleosa comprende un aceite perfumante.
11. Uso, como ingrediente perfumante, de una microcápsula, como se define según la reivindicación 10.
12. Un producto de consumo perfumante que comprende:
- 15 i) como ingrediente perfumante, al menos una microcápsula de la invención como se define según la reivindicación 10; y
ii) como opción, un aceite de perfume libre.
- 20 13. Un producto de consumo perfumante según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el producto de consumo 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.
- 25 14. Un producto de consumo perfumante según la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** el producto de consumo es un perfume fino, una colonia, una loción para después del afeitado, un detergente líquido o sólido, un suavizante de tejidos, un refrescante de tejidos, agua para planchado, un papel, un blanqueador, un champú, una preparación colorante, un aerosol para el cabello, una crema de día, un desodorante o antitranspirante, un jabón perfumado, espuma para baño o ducha, aceite o gel, un producto para la higiene, un refrescante de aire, un refrescante de aire en polvo "listo para usar", una toallita, un detergente de vajilla o detergente para superficies duras.
- 30 15. Un procedimiento para liberar un perfume a partir de una microcápsula como se define según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha microcápsula se expone a condiciones que permiten la degradación del α -cetoácido o α -cetoéster fotolábil de Fórmula (I) con una formación concomitante de un gas a una velocidad por encima de $8,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, preferentemente por encima de $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figura 1

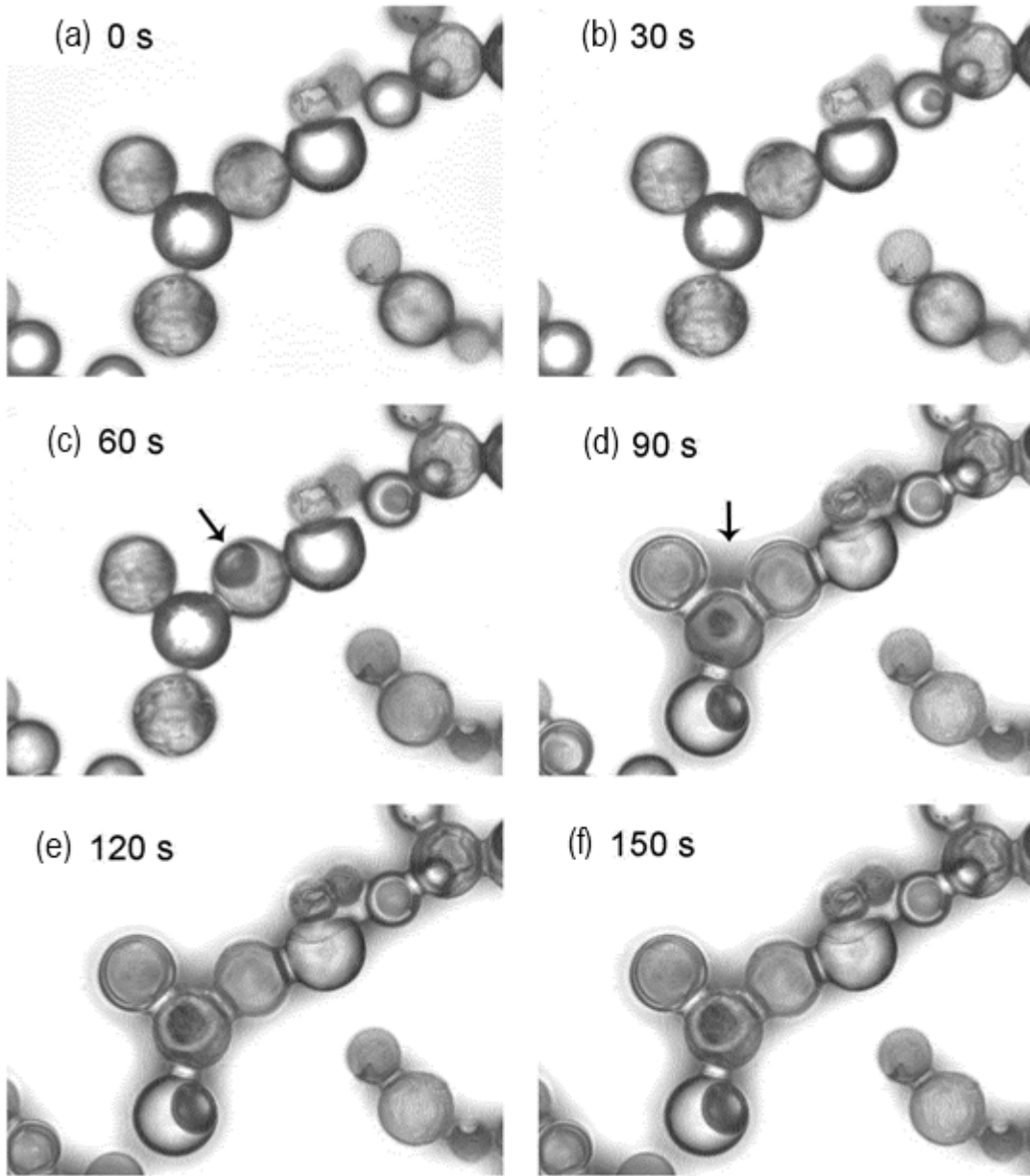


Figura 2

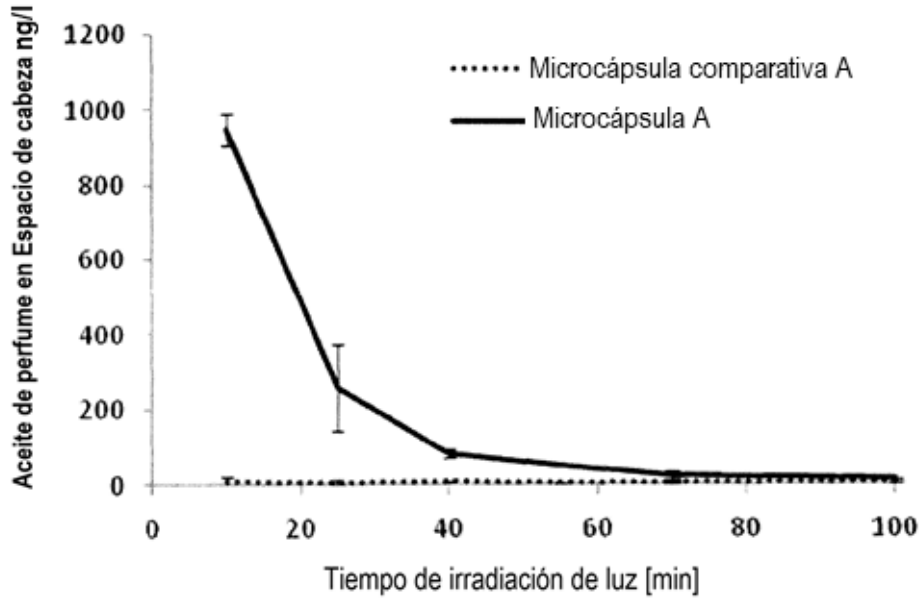


Figura 3

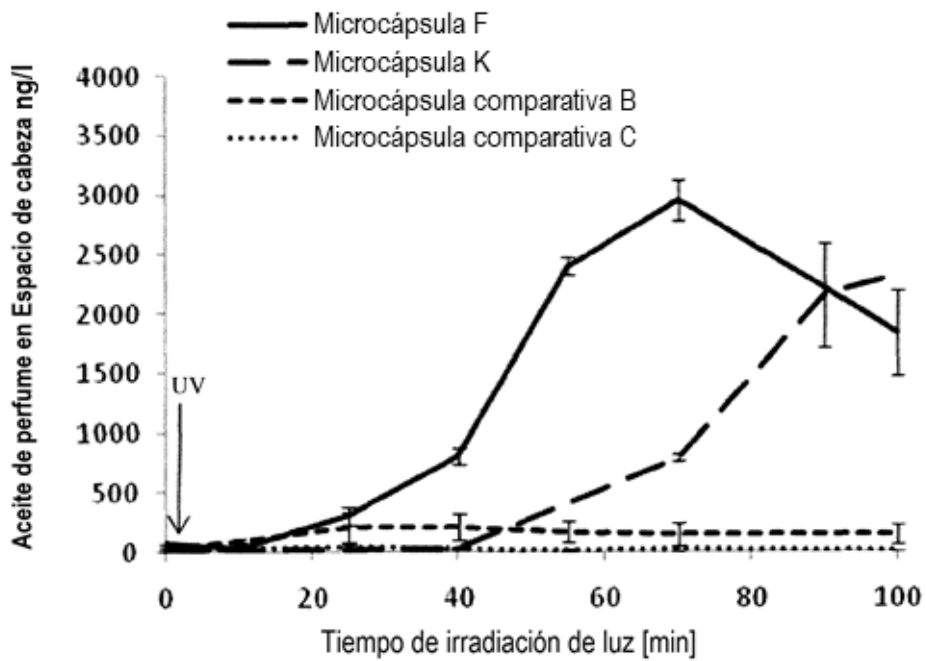


Figura 4

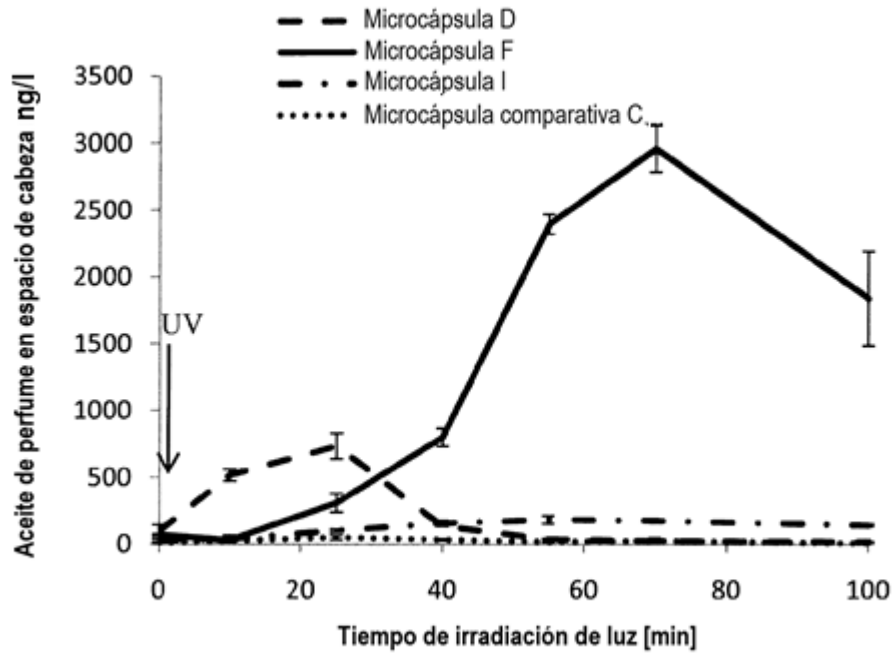


Figura 5

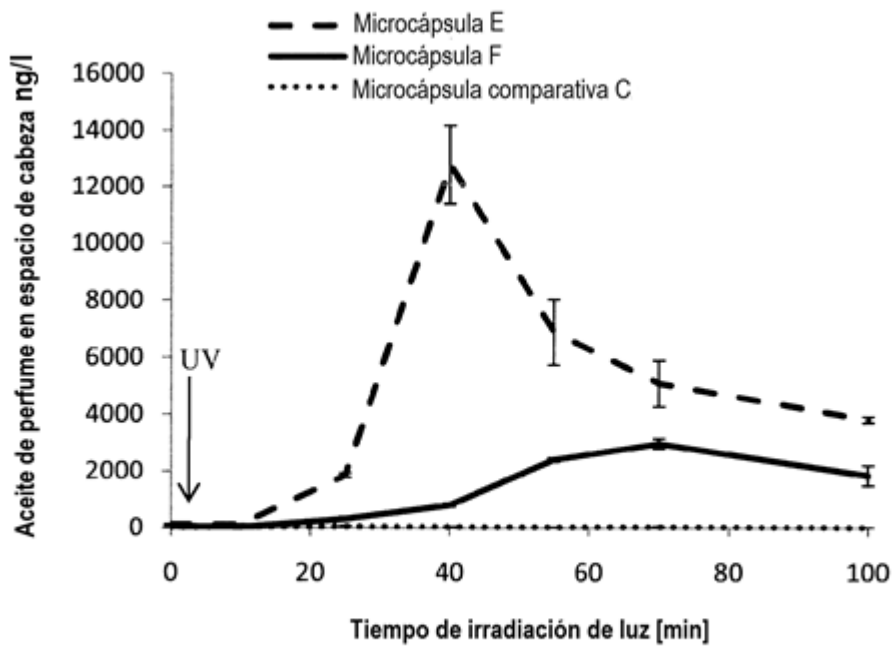


Figura 6

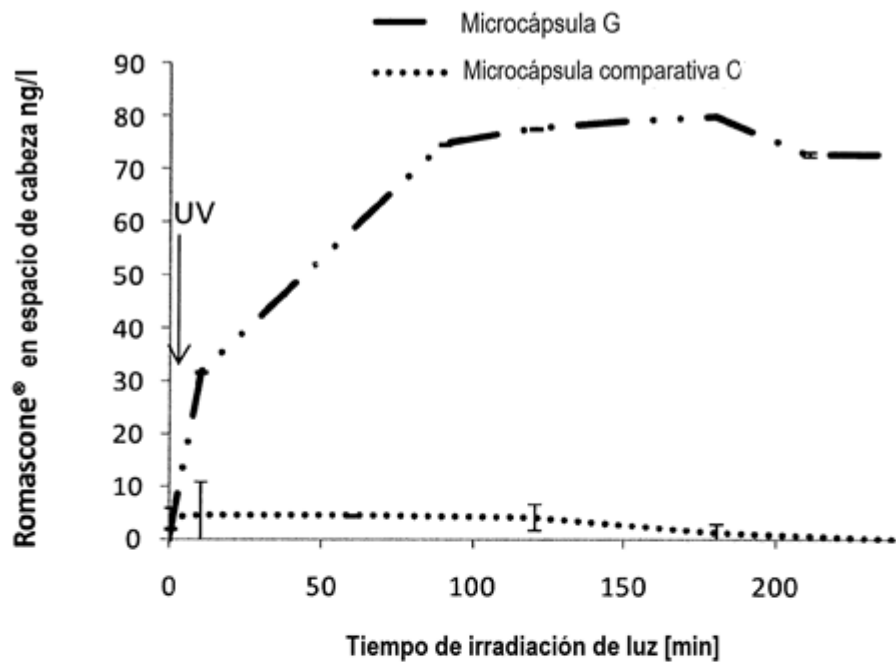


Figura 7

