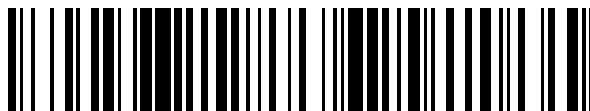


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 754**

21 Número de solicitud: 201830727

51 Int. Cl.:

**B01J 13/14** (2006.01)

**B01J 13/22** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

**C11B 9/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**18.07.2018**

30 Prioridad:

**20.07.2017 FR 1756896**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.04.2019**

71 Solicitantes:

**JAFER ENTERPRISES R&D (50.0%)**  
**260-266 Av. Sant Julia, Polígono Industrial**  
**Compost**  
**08403 Granollers (Barcelona) ES y**  
**GEM INNOV (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MORENO, Pierre;**  
**ORTAIS, Yves;**  
**HUNAULT, Thibault;**  
**GOUTEYRON, Antoine;**  
**CHARIER, Chloé;**  
**DELMAS, Thomas y**  
**BILLUART, Guilhem**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

54 Título: **Microcápsulas de perfume de estructura bicapa**

57 Resumen:

Microcápsulas de perfume de estructura bicapa.  
La presente invención se refiere a microcápsulas formadas por un núcleo oleoso que contiene al menos un perfume, rodeado por una primera membrana que contiene al menos un polímero sintético y cuya superficie exterior está recubierta de una segunda membrana. La segunda membrana comprende al menos un compuesto no siliconado, no polimérico, insoluble en agua, que tiene un punto de fusión comprendido entre 20 y 120°C. Estas microcápsulas se pueden encontrar en suspensión acuosa.  
La invención también se refiere al método de fabricación de dichas microcápsulas por polimerización in situ, así como a sus usos, en particular en composiciones detergentes.

ES 2 707 754 A2

## DESCRIPCIÓN

Microcápsulas de perfume de estructura bicapa

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a microcápsulas que contienen una fase interior oleosa que contiene un perfume, rodeada por una doble envoltura. Además se refiere al método de fabricación de dichas microcápsulas, así como a sus usos, en particular en composiciones detergentes.

10

**Antecedentes de la invención**

Se sabe que la microencapsulación de perfumes, constituidos en particular por aceites esenciales, permite protegerlos, evitar la pérdida de ingredientes volátiles aromáticos, controlar el perfil de liberación del perfume y mejorar su estabilidad (I.T. Carvalho *et al.*, *International Journal of Cosmetic Science*, 2015, 1-11). De ese modo es posible formular estos perfumes en diferentes composiciones, en particular detergentes (documento WO 2015/104469). Los documentos EP 2 684 600 y WO 01/73188 describen por lo tanto microcápsulas bicapa que comprenden un núcleo oleoso que contiene un perfume, recubierto de una primera capa de polímero natural y a continuación por una capa hidrófoba a base en particular de ésteres de ácido graso o de estearato de magnesio. Lo más a menudo, sin embargo, la encapsulación se realiza mediante la copolimerización de compuestos a base de aldehído y poliamina. Principalmente se usan resinas de aminoplastos obtenidas por policondensación de una poliamina (en general melanina, que es un derivado de triazina) con un aldehído (la mayoría de las veces formaldehído) (documento US-5.137.646). El documento WO 2005/018795 describe por lo tanto microcápsulas de doble pared que contienen un material de cambio de fase (u opcionalmente un perfume) que comprenden una membrana interior de resina de aminoplasto y una membrana exterior de material termoplástico.

15

20

25

Aunque estas resinas son eficaces para la encapsulación de perfumes y su coste sigue siendo ventajoso, su uso sigue siendo controvertido, ya que estas resinas son fuente de formaldehído libre que permanece en la fase acuosa continua al final del proceso de formación de cápsulas. De hecho, ciertos monómeros no reaccionan durante la polimerización alrededor de las gotas de fase oleosa que contienen el perfume. Como alternativa o adicionalmente, el formaldehído se puede liberar en la fase acuosa continua debido a los equilibrios químicos que tienen lugar en el material. No obstante, el formaldehído es un compuesto volátil, irritante y considerado como un cancerígeno importante para los organismos de salud. Por esta razón, su concentración en composiciones se somete a reglamentación para numerosas aplicaciones.

30

35

Controlar y minimizar la presencia de formaldehído libre en las composiciones representa un verdadero desafío para la industria. Este problema normalmente se resuelve añadiendo a estas composiciones inhibidores de formaldehído (documento US-7.807.076; documento US-4.409.156), tales como urea o arginina, pero esta solución no siempre conserva suficientemente la degradación de la membrana y por lo tanto presenta, en ciertos casos, una eficacia limitada.

40

Además, sigue siendo necesario mejorar la eficacia de encapsulación, la protección del perfume y la estabilidad fisicoquímica de las microcápsulas en el tiempo y en temperatura.

45

Para resolver uno o más de los problemas mencionados anteriormente se han propuesto diferentes soluciones, incluyendo el uso de una o varias membranas de silicona en lugar de o además de la membrana de aminoplasto (documento US-7.799.752; documento EP 2 618 927; documento WO 2015/104469). Aunque estas soluciones hayan permitido conseguir microcápsulas de perfume más estables, en particular en presencia de detergentes, el uso de siliconas en productos de uso diario está cada vez más cuestionado debido a, por una parte, su bioacumulación, en particular en los sistemas acuáticos y, por otra parte, un indicio de efecto disruptor endocrino que pesa sobre ciertas siliconas. Por lo tanto, sería deseable proporcionar microcápsulas que no contuvieran compuestos de silicona.

50

En este contexto, los inventores han demostrado que la presencia de una segunda membrana hidrófoba particular, cristalizada sobre la primera membrana de resina polimérica, podría mejorar la estabilidad fisicoquímica de las microcápsulas con el tiempo y en temperatura y podría contribuir a conservar mejor la intensidad olfativa del perfume encapsulado, en particular cuando se usa en composiciones detergentes. En el caso en el que las microcápsulas estén basadas en resina de aminoplasto, la presente invención permite además limitar la formación de formaldehído en el transcurso del tiempo.

55

60

**Sumario de la invención**

La invención tiene como objeto microcápsulas formadas por un núcleo constituido por una fase oleosa que contiene al menos un perfume, dicho núcleo estando recubierto de una primera membrana que contiene al menos un polímero y cuya superficie exterior está recubierta de una segunda membrana esencialmente constituida por al menos un compuesto no siliconado, no polimérico, insoluble en agua, que tiene un punto de fusión comprendido

65

entre 20 y 120 °C, caracterizados por que el polímero de la primera membrana se elige entre: resinas de fenol-formaldehído; resinas de aminoplastos opcionalmente eterificadas, en particular urea-formaldehído, melanina-formaldehído, melanina-urea-formaldehído, glicoluril-formaldehído, acetoguanamina-formaldehído o benzoguanamina-formaldehído, en las que la urea puede estar sustituida por una alquilenurea o una tiourea y/o el formaldehído puede estar sustituido por glioxal, así como sus derivados metilados; poliureas; resinas epoxídicas; poliimidadas; poliamidas; poliuretanos, poli(met)acrilatos de alquilo; así como sus mezclas.

También tiene como objeto una suspensión de estas microcápsulas en un medio acuoso.

10 La invención tiene incluso como objetivo el método de fabricación de estas microcápsulas o de su suspensión, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- a) se forma una emulsión de una fase oleosa que contiene al menos un perfume en una fase acuosa, en presencia de al menos un tensioactivo y de al menos un monómero o prepolímero,
- 15 b) dicha emulsión se calienta con agitación con el fin de polimerizar dichos monómeros o prepolímeros y para formar de ese modo una primera membrana alrededor de la fase oleosa,
- c) se introduce con agitación, en dicha fase acuosa, al menos un compuesto hidrófobo en estado fundido, dicho compuesto hidrófobo siendo un compuesto no siliconado, no polimérico, insoluble en agua, que tiene un punto de fusión comprendido entre 20 y 120 °C,
- 20 d) la suspensión obtenida de ese modo se enfría con agitación, con el fin de cristalizar dicho compuesto hidrófobo y formar de ese modo una segunda membrana sobre la primera membrana,
- e) opcionalmente, dichas microcápsulas se aíslan y se secan.

25 Tiene incluso como objetivo el uso de estas microcápsulas como aditivo perfumante en una composición detergente, cosmética o farmacéutica o en materiales textiles, apelo cartón, de preferencia en una composición detergente.

Por último la presente invención tiene como objeto una composición detergente que comprende estas microcápsulas.

### 30 Descripción detallada

La presente invención se refiere a microcápsulas que contienen al menos un perfume. En el contexto de la presente descripción, por "perfume" se hace referencia a un compuesto único o a una mezcla de compuestos volátiles y odoríferos. Estos compuestos tienen una tensión de vapor superior a la presión atmosférica a temperatura ambiente. Se enumeran en particular en el Índice Merck, 8ª Edición, Merck & Co., Inc. Rahway, N.J. Estos compuestos pueden ser de origen sintético o natural. Se puede tratar por ejemplo de uno o varios aceites esenciales de plantas, elegidas por ejemplo entre Asteraceae, Myrtaceae, Lauraceae, Lamiaceae, Rutaceae y Zingiberaceae, que se extraen habitualmente de una parte cualquiera de estas plantas mediante extracción con la ayuda de un fluido supercrítico, hidrodestilación, extracción mediante maduración, arrastre con vapor o cualquier otro método que permita la extracción de moléculas perfumadas de una planta.

Tanto si son de origen sintético como natural, los perfumes comprenden en general compuestos, opcionalmente terpénicos, elegidos entre alcoholes, aldehídos y ésteres.

45 Los siguientes compuestos perfumantes se pueden usar en particular como perfume en la presente invención, solos o en combinación: 2-metil butirato de metilo; 2-metil butirato de isopropilo; 2-metil butirato de etilo; 2-metil pentanoato de etilo; heptanoato de etilo; octanoato de etilo; hexanoato de isobutilo; butirato de amilo; heptanoato de amilo; isobutirato de isoamilo; acetato de hexilo; butirato de hexilo; isobutirato de hexilo; isovalerato de hexilo; propionato de hexilo; 2-ciclohexil propanoato de etilo; 3,5,5-trimetil hexanoato de etilo; 5-hidroxidecanoato de glicerilo; acetato de prenilo; 2-butenil acetato de metilo; 3-nonenoato de metilo; decenoato de etilo; octenoato de etilo; decadienoato de etilo; octenoato de etilo; acetato de citronelilo; isovalerato de 2-hex-1-enilo; propionato de 2-hexen-1-ilo; valerato de 2-hexenen-1-ilo; (E)-2-hexenoato de 3-hexen-1-ilo; 2-metil butirato de 3-hexen-1-ilo; acetato de 3-hexen-1-ilo; benzoato de 3-hexen-1-ilo; formiato de 3-hexen-1-ilo; tiglato de 3-hexen-1-ilo; 2-metil butirato de 2-metil butilo; isovalerato de butilo; alil ciclohexano; propionato de alil ciclohexilo; valerato de alil ciclohexilo; octanoato de bencilo; gamma-decalactona; la gamma-dodecalactona; lactona de Jazmín; jasmolactona; nonalactona; 6-acetoxidihidroteaspirano; isobutirato de fenoxietilo; pivacicleno; antranilato de dimetilo; antranilato de metilo; octanal; nonanal; decanal; dodecanal; metil nonil acetaldehído; metil octil acetaldehído; 2,4-hexadienal; intreleveno; decen-1-al; nonen-1-al; aldoxal; geraldéhído; isociclo citral; d-limoneno; ligustral; tridecenal; triplal; vertoliff; ciclal C; heliotropina; neocaspireno; beta naftol etil éter; beta naftol metil éter; éter de jacinto; 2-heptil ciclopentanona; undecavertol; frutonilo; y sus mezclas.

65 En la presente invención, el perfume está incluido en una fase oleosa que forma el núcleo de la microcápsula. Esta fase oleosa puede estar formada exclusivamente por perfume, es decir, uno o varios compuestos perfumantes. Como alternativa, puede comprender uno o varios aceites volátiles y/o no volátiles cualesquiera, de origen vegetal y/o sintético, además del perfume. En el contexto de la presente descripción, por "aceite" se hace referencia a un compuesto líquido a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (10<sup>5</sup> Pa) que, cuando se introduce a razón

de al menos un 1 % en peso en agua a 25 °C, no es del todo soluble en agua, o es soluble hasta un máximo de al menos un 10 % en peso, con respecto al peso de aceite introducido en el agua. Estos aceites se pueden usar en particular para aumentar el carácter hidrófobo del núcleo oleoso cuando el perfume no es lo suficientemente, en particular en el caso en el que el perfume comprende, o está constituido por, uno o varios aceites esenciales. Los ejemplos de aceites de ese tipo comprende aceites hidrocarbonados, en particular los ésteres de ácidos grasos, tales como miristato de etilo y estearato de metilo. De ese modo el perfume puede representar de un 1 a un 100 %, preferentemente de un 50 a un 100 % en peso, por ejemplo de 80 a un 100 % en peso o como alternativa de un 50 a un 80 % en peso, con respecto al peso total de la fase oleosa.

Además, se prefiere que el perfume y el aceite hidrocarbonado presente opcionalmente representen de un 70 a un 100 %, de preferencia de un 80 a un 100 %, incluso de un 90 a un 100 %, mejor, de un 95 a un 100 %, del peso la fase oleosa. Esta última puede contener opcionalmente uno o varios agentes antioxidantes, agentes de viscosidad, absorbentes de UV, rectificadores de densidad, fotoestabilizantes o cualquier otro compuesto estabilizante que debe ser identificado fácilmente por el experto en la materia además de los componentes mencionados anteriormente.

Para formar una microcápsula de acuerdo con la invención, cada gótica de esta fase oleosa está cubierta por una envoltura, dicha "primera membrana", que contiene al menos un polímero sintético que es capaz de polimerizarse en fase acuosa, elegido entre: las resinas de fenol-formaldehído (o resinas fenólicas); las resinas de aminoplastos opcionalmente eterificadas, en particular urea-formaldehído, melanina-formaldehído, melanina-urea-formaldehído, glicoluril-formaldehído, acetoguanamina-formaldehído o benzoguanamina-formaldehído, en las que la urea puede estar sustituida por una alquilenurea o una tiourea y/o el formaldehído puede estar sustituido por glioxal, así como sus derivados metilados; poliureas; resinas epoxídicas; poliimididas; poliamidas; poliuretanos, poli(met)acrilatos de alquilo, sin que este listado sea limitante; así como sus mezclas.

Es preferente usar una resina de aminoplasto, de preferencia una resina de urea-formaldehído o melanina-formaldehído o melanina-urea-formaldehído, que tenga por ejemplo una proporción de melanina / formaldehído de 1:1,5 a 1:6, de preferencia de 1:3 a 1:6, o una poliurea.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la primera membrana comprende además al menos un tensioactivo, tal con un polímero anfifílico. Los ejemplos de polímeros anfifílicos que son convenientes para este uso son en particular: los copolímeros de ácido acrílico y de acrilamida; los copolímeros de anhídrido maleico y de monómero etilénico, en particular los copolímeros de alquilveriléter y de anhídrido maleico; los homo- y copolímeros de ácido estirenosulfónico, los homo- y copolímeros diácido acrilamido-2-metilpropano sulfónico, los derivados de celulosa tales como carboximetil celulosa sódica; y sus mezclas.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención son de modo tal que la primera membrana mencionada anteriormente está recubierta, sobre su superficie exterior, es decir, sobre su superficie opuesta a la que está en contacto con el núcleo oleoso, de una segunda membrana constituida esencialmente por un compuesto hidrófobo particular. Por "constituida esencialmente", se hace referencia a que la segunda membrana contiene de un 60 a un 100 % en peso, de preferencia de un 70 a un 100 % en peso, más preferentemente de un 80 a un 100 % en peso y que, mejor, de un 90 a un 100 % en peso de compuesto hidrófobo, con respecto al peso total de la segunda membrana. Este compuesto hidrófobo es un compuesto nos siliconado y no polimérico insoluble en agua, que tiene un punto de fusión comprendido entre 20 y 120 °C, de preferencia de 35 a 95 °C, más preferentemente de 48 a 95 °C y, mejor, de 55 a 95 °C.

Los ejemplos de los compuestos hidrófobos de ese tipo son:

- los alcanos lineales o ramificados, por ejemplo las ceras cuya fórmula neta es  $C_nH_{2n+2}$  con n comprendido entre 20 y 50 tales como las parafinas de tipo 6003, 5603, 4110 comercializadas por Paraf fluid™
- los alcoholes grasos lineales que contienen de forma ventajosa de 12 a 22, de preferencia de 18 a 22, átomos de carbono, tales como alcohol estearílico, alcohol behenílico y sus mezclas,
- los ácidos grasos que contienen de forma ventajosa de 12 a 22, y preferentemente de 18 a 22, átomos de carbono, que pueden ser saturados o insaturados, lineales o ramificados (tales como los ácidos láurico esteárico), opcionalmente hidroxilados (tales como ácido hidroxiesteárico), esterificados (tales como palmitato de etilo y tetrabenenoato de pentaeritritol), salificados y/u oligomerizados (en particular el dímero de ácido linoleico),
- y sus mezclas.

En el contexto de la presente invención, se prefiere usar las sales de ácidos grasos en particular las sales de ácido esteárico y de ácido ricinoleico, preferentemente el estearato de magnesio o el ricinoleato de cinc, más preferentemente el estearato de magnesio.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención presentan por ejemplo una proporción de peso fase oleosa / primera membrana que varía de 3:1 a 9:1, de preferencia de 4:1 a 8:1, y una proporción de peso de primera membrana / segunda membrana de 4:1 a 50:1 y preferentemente de 5:1 a 20:1.

De forma ventajosa son ligeramente esféricas y presentan por ejemplo un diámetro medio D50 comprendido entre 1

y 50 µm, preferentemente de 1 a 30 µm, más preferentemente de 1 a 10 µm, tal como se mide por difracción láser con la ayuda de un granulómetro Mastersizer® 3000 de Malvern.

Estas microcápsulas se pueden presentar en particular en forma de suspensión acuosa.

5

#### Método de preparación de las microcápsulas

Las microcápsulas de acuerdo con la invención se pueden preparar en particular siguiendo un método de coacervación (o separación de fases), mediante polimerización interfacial o *in situ* o incluso por la atomización o extrusión.

10

En el método de coacervación, la fase oleosa se dispersan una solución de polímero, a continuación el polímero se transforma en un coacervado, de un modo tal que forma una capa continua alrededor de las gotitas de fase oleosa.

15

En el método de polimerización *in situ*, que es preferente para la fabricación de las microcápsulas de acuerdo con la invención, la polimerización de los monómeros o prepolímeros se realiza directamente sobre la superficie de las gotitas de fase oleosa.

20

De forma más particular, el método usado comprende una primera etapa que consiste en formar una emulsión de una fase oleosa que contiene al menos un perfume en una fase acuosa de pH generalmente ácido, en presencia de al menos un tensioactivo y de al menos un monómero o prepolímero. La emulsión se puede formar por mezcla, generalmente entre 10 y 95 °C, preferentemente entre 20 y 50 °C y lo más preferentemente entre 20 y 35 °C, de la fase oleosa con una fase acuosa que contiene el monómero o prepolímero y el tensioactivo. Como alternativa, el monómero o prepolímero y/o el tensioactivo se pueden incluir en la fase oleosa. La proporción de peso de la fase acuosa con respecto a la fase oleosa puede variar de 1:1 a 5:1, preferentemente de 1:1 a 3:1 y más preferentemente de 1:1 a 2:1. En el caso en el que la primera membrana está formada por una resina de melanina-formaldehído, se usan monómeros de melanina y formaldehído o un condensado (metiilmelanina) o policondensado (prepolímeros) de estos dos monómeros. Sin embargo es evidente que se pueden combinar varios monómeros y/o prepolímeros diferentes, en el caso en el que se desee que la primera membrana de las microcápsulas comprenda un copolímero, una mezcla de polímeros o una red interpenetrada de polímeros. Los monómeros o prepolímeros Pueden representar de un 1 a un 25 % en peso, más preferentemente de 1 a un 15 % y de preferencia de un 3 a un 10 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de reacción. El tensioactivo se puede elegir entre los que se han descrito anteriormente. Se puede usar en una cantidad que represente de un 0,5 a un 10 %, de preferencia de un 1 a un 5 % y más preferentemente de un 1 a un 3 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

25

30

La etapa de emulsificación se realiza con agitación, en particular con la ayuda de un agitador de palas o de hélice o de un homogeneizador, por ejemplo a una velocidad de 2.000 a 15.000 vueltas/min, de preferencia de 4.000 a 12.000 vueltas/min y más preferentemente de 5.000 a 10.000 vueltas/min. La agitación se continúa durante toda la emulsificación, que puede durar de varios minutos a varias horas, por ejemplo de 1 a 75 minutos y preferentemente de 5 a 30 minutos, mejor, de 10 a 15 minutos. Esta etapa generalmente se realiza entre 10 y 95 °C, preferentemente entre 20 y 50 °C y más preferentemente entre 20 y 35 °C.

35

40

El pH de la fase acuosa se ajusta de preferencia en el intervalo de 3 a 7, más preferentemente de 3,5 a 6,5 y, mejor, de 4 a 6,5, en particular mediante la adición de un ácido orgánico o inorgánico tal como ácido cítrico o acético. El ajuste del pH se puede realizar después o antes de la mezcla de las fases acuosa y oleosa y antes o después de la introducción de los monómeros o prepolímeros y/o del tensioactivo en la fase acuosa, si fuera el caso.

45

En la segunda etapa del método de acuerdo con la invención, la polimerización del monómero o prepolímero se realiza por calentamiento a una temperatura que varía por ejemplo de 40 a 95 °C, de preferencia de 85 a 95 °C. Esta etapa se realiza habitualmente bajo una agitación más débil que la etapa de emulsificación, por ejemplo a 500 – 1.000 vueltas/min, y durante un período de tiempo de una a varias horas, por ejemplo de 2 a 4 horas. De ese modo se forma una primera membrana alrededor de cada una de las gotitas de la fase oleosa.

50

A continuación en la fase acuosa se introduce uno o varios compuestos hidrófobos tales como los que se han descrito anteriormente. La introducción de este compuesto se realiza con agitación, durante un período de tiempo que varía por ejemplo de varios minutos a una hora, en particular de 20 a 40 minutos, a una temperatura superior al punto de fusión de este compuesto hidrófobo o del conjunto de los compuestos hidrófobos, en el caso en el que se usen en mezcla, por ejemplo a una temperatura de 40 a 100 °C, de preferencia de 50 a 100 °C, más preferentemente de 60 a 100 °C incluso de 90 a 100 °C. Este compuesto hidrófobo puede representar de un 0,1 a un 2 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 1,2 % en peso y, mejor, de un 0,4 a un 1 % en peso, con respecto al peso total de la suspensión formada de ese modo.

55

60

La suspensión obtenida se enfría a continuación manteniendo la agitación, habitualmente hasta temperatura ambiente, con el fin de cristalizar dicho compuesto y formar de ese modo una segunda membrana sobre la primera membrana. En el transcurso del enfriamiento o inmediatamente después, es posible ajustar el pH de la fase acuosa con la ayuda de cualquier base apropiada, a un valor compatible con la aplicación que se prevé posteriormente.

65

Como alternativa o además, un tensioactivo adicional se puede añadir a la fase acuosa. En particular se usa un tensioactivo de HLB superior a 8 que permite estabilizar la suspensión de microcápsulas. Este tensioactivo puede representar de un 0,5 a un 5 % y preferentemente de un 1 a un 3 % del peso total de la suspensión.

5 En una forma de realización preferente de la invención, en el caso en el que se usa una resina de aminoplasto para la preparación de la primera membrana, un agente de neutralización de formaldehído se puede añadir a la fase acuosa, ya sea durante el método de fabricación de las microcápsulas, ya sea posteriormente, en la suspensión de microcápsulas obtenida. Los ejemplos de agentes de neutralización de formaldehído son urea; etilen urea; imidazolidin-2-ona; tetrahidro-2-pirimidona; melanina; dietanolamina; arginina; amoniaco; acetilacetona; los  
10 compuestos que comprenden al menos un grupo funcional acetoacetato, tales como acetoacetato de metilo, de terc-butilo o de etilo; malonato de dimetilo o de metil terc-butilo; sulfito de sodio; clorhidrato de hidroxilamina; los compuestos que contienen de 1 a 16 átomos de carbono y comprenden al menos un, de forma ventajosa varios, grupo o grupos funcionales hidrazida, tales como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido isoftálico y carbodihidrazida; y sus mezclas.

15 La suspensión de microcápsulas de acuerdo con la invención por lo tanto contiene de forma ventajosa en este caso uno o varios agente(s) de neutralización de formaldehído tales como los que se han mencionado anteriormente, que pueden representar por ejemplo de un 0,1 a un 10 % en peso y de preferencia de un 0,4 a un 5 %, más preferentemente de un 0,4 a un 2 % en peso, con respecto al peso total de la suspensión, y disminuye de forma ventajosa la concentración de formaldehído disuelto en la fase acuosa.  
20

Al final de este método, se obtiene una suspensión de microcápsulas que se pueden usar como tales, opcionalmente después de concentración. Como alternativa, las microcápsulas esperan recoger por centrifugación o filtración, opcionalmente se pueden lavar con un disolvente apropiado, y a continuación se pueden secar. Por lo tanto se pueden usar en forma seca.  
25

### Breve descripción de las figuras

30 La **Figura 1** ilustra de forma esquemática el método de preparación de las microcápsulas de acuerdo con la invención.

La **Figura 2** representa la variación de la tasa de encapsulación de perfume en diferentes microcápsulas que contienen cantidades variables de estearato de magnesio, conservadas a 70 °C, en función del tiempo.

35 Las **Figuras 3A y 3B** representan la alteración del olor en función del tiempo (respectivamente antes y después del frotamiento de un perfume encapsulado en las microcápsulas de acuerdo con la invención y microcápsulas comparativas, impregnadas sobre cartulinas que a continuación se conservan a 70 °C, por comparación con una muestra de control que es una solución de perfume conservada a 4 °C.

40 La **Figura 4** representa la alteración del olor de un perfume encapsulado en las micropartículas de acuerdo con la invención y microcápsulas comparativas, conservadas a 70 °C, a continuación impregnadas después de lavado sobre toallas. La **Figura 5** representa la intensidad olfativa de un perfume encapsulado en las microcápsulas de acuerdo con la invención y microcápsulas comparativas, después de dos meses de almacenamiento en una base suavizante a temperatura ambiente, a continuación internación después de lavados sobre toallas lavadas a mano a 30 °C .

45 La **Figura 6** ilustra la intensidad olfativa, determinada por un panel de expertos, de un perfume encapsulado en las micropartículas de acuerdo con la invención y microcápsulas comparativas, a continuación impregnadas sobre toallas lavadas a máquina y secadas en diferentes condiciones.

50 La **Figura 7** ilustra la evolución de la concentración de formaldehído [F] (concentración final / concentración inicial de formaldehído) en función del tiempo en suspensiones de microcápsulas de acuerdo con la invención y comparativas tratadas con la ayuda de dos agentes de neutralización de formaldehído diferentes (urea y acetoacetato de terc-butilo).

### Ejemplos

55 La invención se comprenderá mejor a la vista de los ejemplos que siguen a continuación, que se proporcionan a modo puramente ilustrativo y no tienen como objeto limitar el alcance de la invención, que se define con las reivindicaciones adjuntas.

#### Ejemplo 1: Preparación de una suspensión de microcápsulas perfumadas

60 Se preparó una emulsión de aceite en agua en mezcla, en el orden de 60 g de agua, 45 g de tensioactivo (solución a un 10 %) constituida por un copolímero de poli(metilviniléter-co-anhídrido maleico) comercializado por ASHLAND INC. con la denominación comercial Gantrez<sup>®</sup> AN-119 BF, 100 g de perfume y 12,5 g de prepolímero de melanina-formaldehído proporcionado por SYRIATOS SA con la denominación comercial WF-70<sup>®</sup>. Le mezcla se realizó con agitación vigorosa (7.500 vueltas/min) durante 10 minutos a 70-80 °C. La agitación se disminuyó a 600 vueltas/min y continuó durante 3 h a 90 °C para formar la pared de las microcápsulas. Siempre con agitación, a continuación se añadió a la suspensión 1,2 g de estearato de magnesio en estado fundido (a 95-100 °C). La agitación continuó durante 30 min, a continuación la suspensión se enfrió hasta temperatura ambiente para cristalizar el estearato de  
65

magnesio alrededor de las microcápsulas. Se añadieron 5 g de un segundo tensioactivo (Polisorbato 85 comercializado por la compañía E.R.C.A. SpA con la denominación comercial Ercasorb® TOE V/FD) a la suspensión, que se neutralizó con la ayuda de una solución de trietanolamina.

5 De ese modo se obtuvo una suspensión de micropartículas de perfume de estructura bicapa.

### Ejemplo 2: Ensayo de estabilidad a 70 °C

10 Suspensiones similares a la que se ha descrito en el Ejemplo 1, de pH comprendido entre 5 y 6,5 y que contenían cantidades variables de estearato de magnesio, se acondicionaron en frascos conservados a 70 °C. Las muestras de ensayo obtenidas se someten a ensayo a continuación a diferentes intervalos de tiempo para evaluar la tasa de encapsulación de perfume.

15 La tasa de encapsulación de perfume corresponde al porcentaje de masa de perfume encapsulado con respecto al porcentaje de masa de perfume total. Se determina gracias a un aparato de análisis termogravimétrico (TGA 2 de Mettler). El método consiste en determinar las diferentes pérdidas de masa después de calentamiento de las muestras de ensayo siguiendo un gradiente de temperatura de 25 a 500 °C a una velocidad de 10 °C/min y con un volumen de N<sub>2</sub> = 20 ml/min. La pérdida de perfume encapsulado se produce a partir de 240 °C. La tasa de residuo a 240 °C corresponde por lo tanto a la suma de la masa de perfume encapsulado y de la masa de las membranas (que es de 7 g).

Los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 2 adjunta, en la que:

C7b se refiere a microcápsulas que no contienen segunda membrana

C8 se refiere a microcápsulas que contienen un 0,1 % de estearato de magnesio

25 C9 se refiere a microcápsulas que contienen un 0,2 % de estearato de magnesio

C10 se refiere a microcápsulas que contienen un 0,3 % de estearato de magnesio

C11 se refiere a microcápsulas que contienen un 0,4 % de estearato de magnesio

C12b se refiere a microcápsulas que contienen un 0,5 % de estearato de magnesio

30 C13 se refiere a microcápsulas que contienen un 1 % de estearato de magnesio

C14 se refiere a microcápsulas que contienen un 1,5 % de estearato de magnesio

35 Como se destaca a partir de esta Figura, las microcápsulas que no comprenden segunda membrana (C7b) presentan una tasa de encapsulación inicial de perfume inferior a la mayor parte de las microcápsulas de acuerdo con la invención. Además, esta tasa disminuye en gran medida desde los primeros días de almacenamiento a 70 °C y permanece claramente inferior a la obtenida con todas las microcápsulas de acuerdo con la invención. Además se observa que las microcápsulas que contienen un 0,4 a un 1 % en peso, y en particular un 0,5 % en peso (C7b), de estearato de magnesio son las más estables en el tiempo. Los ensayos que siguen a continuación por lo tanto se realizaron sobre estas microcápsulas.

### 40 Ejemplo 3: . Ensayo de alteración olfativa

Ejemplo 3A: Ensayo sobre cartulinas

45 La suspensión de microcápsulas preparada en el Ejemplo 1 se diluyó a un 20 % en agua destilada. A continuación se aplicaron 70 mg de esta solución sobre un papel acartonado (o "cartulina") que se dejó secar durante 30 min. A continuación las cartulinas se colocaron en el horno a 70 °C. En las mismas condiciones se prepararon cartulinas perfumadas comparativas, impregnadas con microcápsulas desprovistas de segunda membrana pero por lo demás idénticas a las que se han usado anteriormente.

50 Dos panelistas expertos realizaron una evaluación sensorial. Se evaluaron 4 muestras de ensayo como máximo en el transcurso de cada ensayo, sin superar 5 ensayos al día, con el fin de no saturar el olfato de los panelistas. Estos últimos evaluaron la intensidad olfativa del perfume y su posible alteración atribuyendo a cada muestra de ensayo una nota sobre una escala de 0 a 10. El perfume se considera alterado y su olor es diferente al percibido por un control formado por una solución del mismo perfume conservado a 4 °C. Cuanto más se aleja de la nota del perfume de control, más alterado está el olor (por ejemplo: olor a quemado, caliente, jabón, ácido, cloro, agrio, etc.). Para cada evaluación, las muestras de ensayo se olieron con ocultación, de forma aleatoria y al menos dos veces para confirmar la nota atribuida.

60 La evaluación se repitió después de tratamiento manual de las cartulinas (la cartulina se pliega en 2 en su centro, los dos lados son frotados entre sí con una presión constante por un técnico experimentado).

65 Las Figuras 3A y 3B ilustran los resultados obtenidos sobre las muestras de ensayo almacenadas de 14 a 28 días. Como se muestra en la Figura 3A, el perfume contenido en las microcápsulas de acuerdo con la invención, que contienen un 0,5 % en peso de estearato de magnesio (C12b), se altera menos en el tiempo que el contenido en las microcápsulas comparativas, desprovistas de segunda membrana (C7b). Sucede lo mismo después del tratamiento (Figura 3B).

## Ejemplo 3B: Ensayo en toallas

Se preparó una solución que contenía un 1 % de suspensión de microcápsulas de acuerdo con el Ejemplo 1, conservada a 70 °C durante 30 días, en una base suavizante no perfumada (del mercado) que se utilizará para realizar un lavado a máquina. Las toallas se colocaron anudadas en el tambor de una máquina de lavar. Se añadieron 25 g de esta solución de base suavizante en el compartimento del suavizante de la máquina, que se reguló con un programa "suavizante" de un periodo de duración de aproximadamente 15 min. A continuación las toallas se secaron durante 24 h a temperatura ambiente. Las toallas perfumadas comparativas, impregnadas con microcápsulas desprovistas de segunda membrana pero por lo demás idénticas a las que se han usado anteriormente, se lavaron y se secaron en las mismas condiciones.

La alteración del olor del perfume se evaluó de la misma manera que se hizo anteriormente, usando como muestra de control una toalla lavada con el mismo programa, con la ayuda de una solución de base suavizante que contenía un 1 % de perfume en forma libre, almacenado a 4 °C (perfume idéntico al encapsulado), y se secó como se ha mencionado anteriormente.

Los resultados de esta evaluación se presentan en la Figura 4. Como se muestra en la Figura, el olor presente en las toallas tratadas con la ayuda de las micropartículas de acuerdo con la invención (C12b) está menos alterado que el presente en las toallas tratadas con la ayuda de microcápsulas comparativas, que no comprenden segunda membrana (C7b).

Estos ensayos permiten llegar a la conclusión de que las micropartículas de perfume de acuerdo con la invención son más estables a la temperatura que las microcápsulas idénticas pero que no contienen segunda membrana.

#### 25 Ejemplo 4: Propiedades olfativas

## Ejemplo 4A: Lavado a mano

Se preparó una solución que comprendía un 0,2 % de suspensión de acuerdo con el Ejemplo 1 en una base suavizante del mercado. Esta solución se conservó durante 2 meses a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 5 g de esta solución a 1 l de agua corriente a 30 °C. Una toalla pequeña se sumergió en la solución y se agitó durante 2 min antes de dejarla sumergida durante 15 min. A continuación la toalla se escurrió y después se secó durante 24 h a temperatura ambiente. Las toallas comparativas impregnadas con microcápsulas desprovistas de segunda membrana pero por lo demás idénticas a las que se han utilizado anteriormente, se lavaron y se secaron en las mismas condiciones.

Dos panelistas expertos realizaron una evaluación sensorial. Se evaluaron 4 muestras de ensayo como máximo en el transcurso de cada ensayo, sin superar 5 ensayos al día, con el fin de no saturar el olfato de los panelistas. Estos últimos evaluaron la intensidad olfativa del perfume atribuyendo a cada muestra de ensayo una nota sobre una escala de 0 a 10. Para cada evaluación, las muestras de ensayo se olieron con ocultación, de forma aleatoria y al menos dos veces para confirmar la nota atribuida.

Los resultados de esta evaluación se presentan en la Figura 5. Como se observa a partir de esta Figura, el olor presente en las toallas tratadas con la ayuda de las micropartículas de acuerdo con la invención (C12b) es más intenso que el que está presente en las toallas tratadas con la ayuda de microcápsulas comparativas, que no comprenden segunda membrana (C7b), después de lavado a mano a 30 °C

## Ejemplo 4B: Lavado a máquina

Se preparó una solución diluyendo un 1 % de suspensión de acuerdo con el Ejemplo 1 en una base suavizante no perfumada. Las toallas se colocaron anudadas en el tambor de una máquina de lavar. Se añadieron 25 g de esta solución de base suavizante en el compartimento del suavizante de la máquina, que se reguló con un programa "suavizante" de un periodo de duración de aproximadamente 15 min. A continuación las toallas se secaron bien a temperatura ambiente durante 24 h, bien en la secadora durante 2 h a 70 °C o durante 1 h a 80 °C. Una muestra de ensayo adicional se preparó usando un 2 % de suspensión de microcápsulas, que se secó durante 3 h a 80 °C. Las toallas perfumadas comparativas, impregnadas con microcápsulas desprovistas de segunda membrana pero por lo demás idénticas a las que se han usado anteriormente, se lavaron y se secaron en las mismas condiciones.

La intensidad del olor del perfume se evaluó de la misma manera que se ha mencionado anteriormente.

Los resultados de esta evaluación se presentan en la Figura 6. Como se muestra en esta Figura, el olor presente en las toallas tratadas con la ayuda de las micropartículas de acuerdo con la invención (C12b) es más intenso que el que está presente en las toallas tratadas con la ayuda de microcápsulas comparativas, que no comprenden segunda membrana (C7b), sea cual sea el modo desecado usado.

Estos ensayos permiten llegar a la conclusión de que las micropartículas de perfume de acuerdo con la invención



son más eficaces, en una plantación de tratamiento de lavandería, que las microcápsulas idénticas pero que no contienen segunda membrana.

**Ejemplo 5: Medición de la tasa de formaldehído libre**

5 La suspensión de microcápsulas del Ejemplo 1 se repartió en dos muestras de ensayo tratadas respectivamente con dos agentes de neutralización de formaldehído diferentes: urea (U) (1,2 % en peso) o acetoacetato de terc-butilo (TBAA) (5,3 % en peso). Se prepararon dos muestras de ensayo de suspensión de microcápsulas comparativas, que contenían microcápsulas idénticas a las del Ejemplo 1 pero desprovistas de segunda membrana, y se  
10 mezclaron con los mismos agentes de neutralización de formaldehído en las mismas proporciones.

Se midió la tasa de formaldehído libre en cada una de las muestras de ensayo a diferentes intervalos de tiempo, con la ayuda de kits de ensayo analíticos MQuant<sup>®</sup> proporcionados por MERCK KGa. Los resultados de este ensayo se presentan en la Figuras 7. Como se muestra en esta Figura, las microcápsulas de acuerdo con la invención liberan  
15 menos formaldehído que las microcápsulas comparativas después de 15 días de conservación a temperatura ambiente.

**Ejemplo 6: Composiciones detergentes**

20 Experto en la materia preparó las composiciones que siguen a continuación de manera clásica, mezclando sus componentes, denominados aquí por sus nombres INCI, en las proporciones indicadas.

6A - Composición suavizante

INCI	%
AGUA	82,8
METOSULFATO DE DITALOWOILETIL HIDROXIETILAMONIO	16,5
DIHIDRATO DE CLORURO CÁLCICO	0,6
BENZISOTIAZOLONA	0,1

25 6B- detergente líquido

INCI	%
AGUA	67,35
HIDRÓXIDO SÓDICO (50 %)	3,4
ÁCIDO DODECILBENCENO SULFÓNICO	7
ÁCIDO DE COCO	3,2
CITRATO SÓDICO	2,6
COCOATO DE GLICERETH -6	8,4
LAURETH SULFATO SÓDICO	7
EDTA	1
BENZISOTIAZOLONA	0,05

## REIVINDICACIONES

1. Microcápsulas formadas por un núcleo constituido por una fase oleosa que contiene al menos un perfume, estando dicho núcleo recubierto de una primera membrana que contiene al menos un polímero y cuya superficie exterior está recubierta de una segunda membrana esencialmente constituida por al menos un compuesto no siliconado, no polimérico, insoluble en agua, que tiene un punto de fusión comprendido entre 20 y 120 °C, caracterizadas por que el polímero de la primera membrana se elige entre: resinas de fenol-formaldehído; resinas de aminoplastos opcionalmente eterificadas, en particular urea-formaldehído, melanina-formaldehído, melanina-urea-formaldehído, glicoluril-formaldehído, acetoguanamina-formaldehído o benzoguanamina-formaldehído, en las que la urea puede estar sustituida por una alquilenurea o una tiourea y/o el formaldehído puede estar sustituido por glioxal, así como sus derivados metilados; poliureas; resinas epoxídicas; poliimidias; poliamidas; poliuretanos, poli(met)acrilatos de alquilo; así como sus mezclas.
2. Microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que el compuesto no siliconado se elige entre alcanos lineales o ramificados, alcoholes grasos lineales y ácidos grasos saturados o insaturados, lineales o ramificados, opcionalmente hidroxilados, esterificados, salificados y/u oligomerizados, y sus mezclas.
3. Microcápsulas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas por que la sal de ácido graso se elige entre las sales de ácido esteárico y de ácido ricinoleico, preferentemente estearato de magnesio o ricinoleato de cinc, más preferentemente estearato de magnesio.
4. Microcápsulas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que el polímero de la primera membrana se elige entre resinas de aminoplastos, de preferencia resinas de urea-formaldehído o melanina-formaldehído o melanina-urea-formaldehído, y poliureas.
5. Suspensión de microcápsulas, caracterizada por que comprende microcápsulas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un medio acuoso.
6. Suspensión de microcápsulas de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada por que contiene además al menos un agente de neutralización de formaldehído elegido entre: urea; etilenurea; imidazolidin-2-ona; tetrahidro-2-pirimidona; melanina; dietanolamina; arginina; amoniaco; acetilacetona; los compuestos que comprenden al menos un grupo funcional acetoacetato, tales como acetoacetato de metilo, de terc-butilo o de etilo; malonato de dimetilo o de metil terc-butilo; sulfito de sodio; clorhidrato de hidroxilaminas; los compuestos que contienen de 1 a 16 átomos de carbono y que comprenden al menos un, de forma ventajosa varios, grupo(s) funcionales(s) hidrazida, tales como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido isoftálico y carbodihidrazida; y sus mezclas.
7. Método de preparación de las microcápsulas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o de la suspensión de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- a) se forma una emulsión de una fase oleosa que contiene al menos un perfume en una fase acuosa, en presencia de al menos un tensioactivo y de al menos un monómero o prepolímero,
  - b) se calienta dicha emulsión con agitación con el fin de polimerizar dichos monómeros o prepolímeros y para formar de ese modo una primera membrana alrededor de la fase oleosa,
  - c) se introduce con agitación, en dicha fase acuosa, al menos un compuesto hidrófobo en estado fundido, siendo dicho compuesto hidrófobo un compuesto no siliconado insoluble en agua, que tiene un punto de fusión comprendido entre 20 y 120 °C,
  - d) la suspensión obtenida de ese modo se enfría con agitación, con el fin de cristalizar dicho compuesto hidrófobo y formar de ese modo una segunda membrana sobre la primera membrana,
  - e) eventualmente, se aíslan y se secan dichas microcápsulas.
8. Uso de las microcápsulas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o de la suspensión de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6 como aditivo perfumante en una composición detergente, cosmética o farmacéutica o en materiales textiles, papel o cartón, de preferencia en una composición detergente.
9. Composición detergente que comprende microcápsulas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o la suspensión de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6.

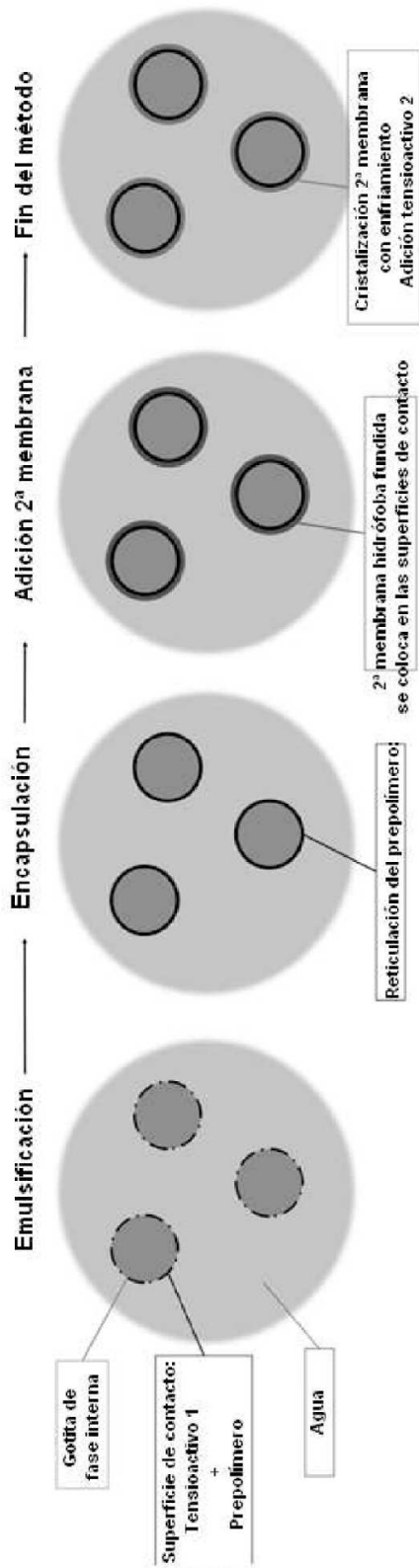
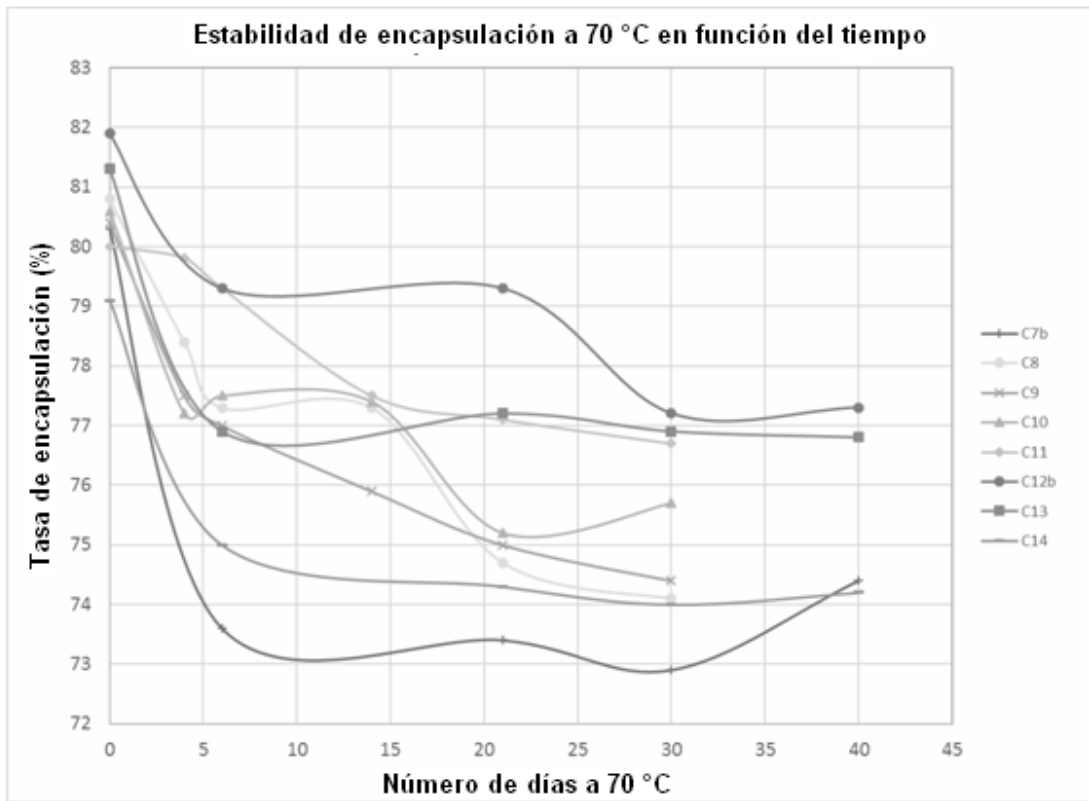
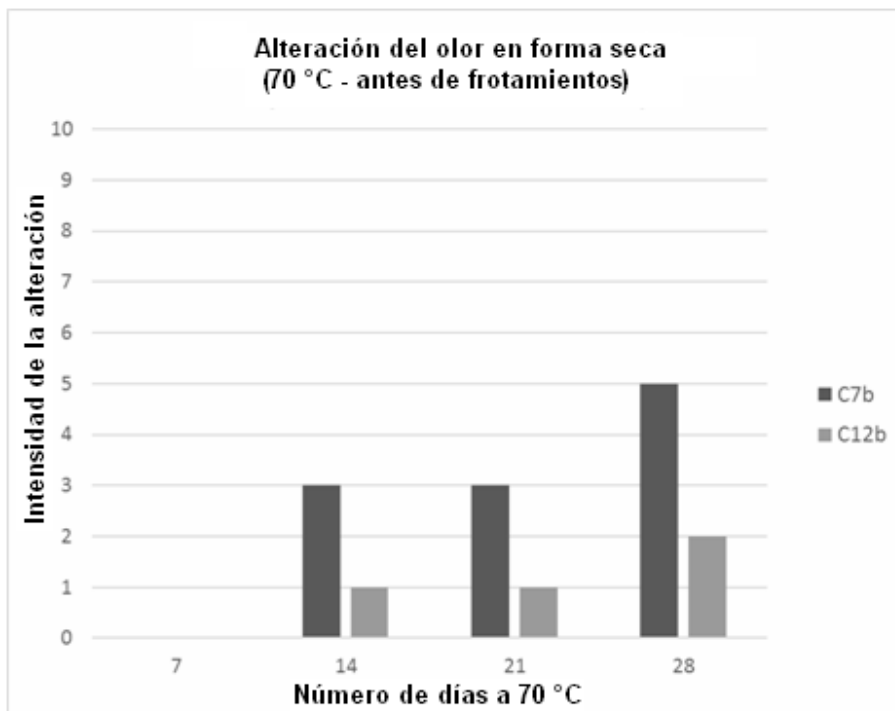


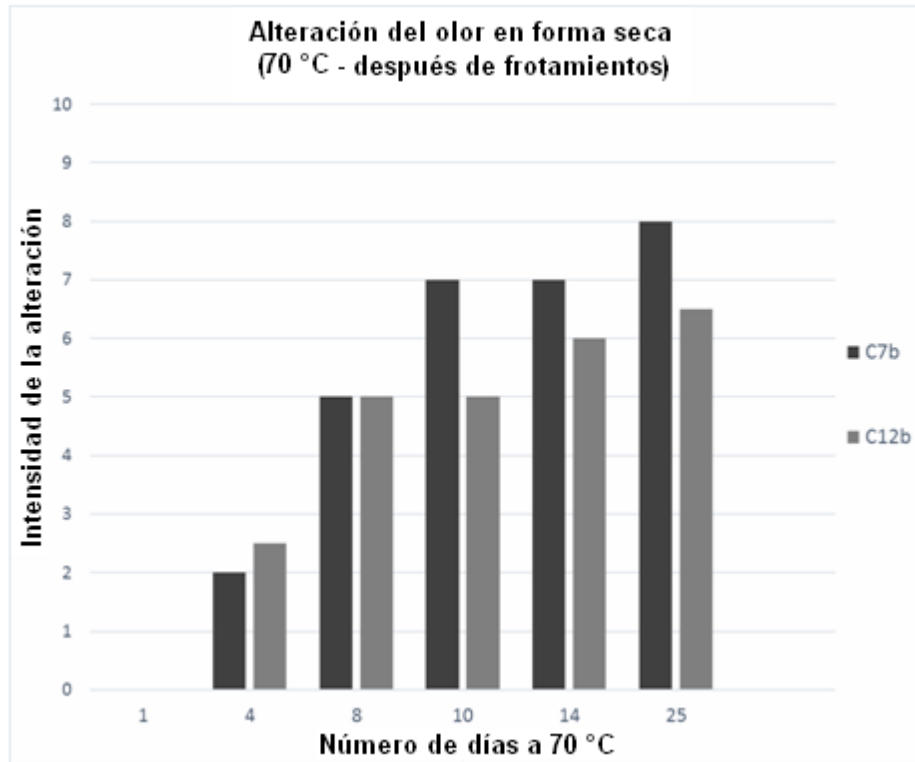
FIGURA 1



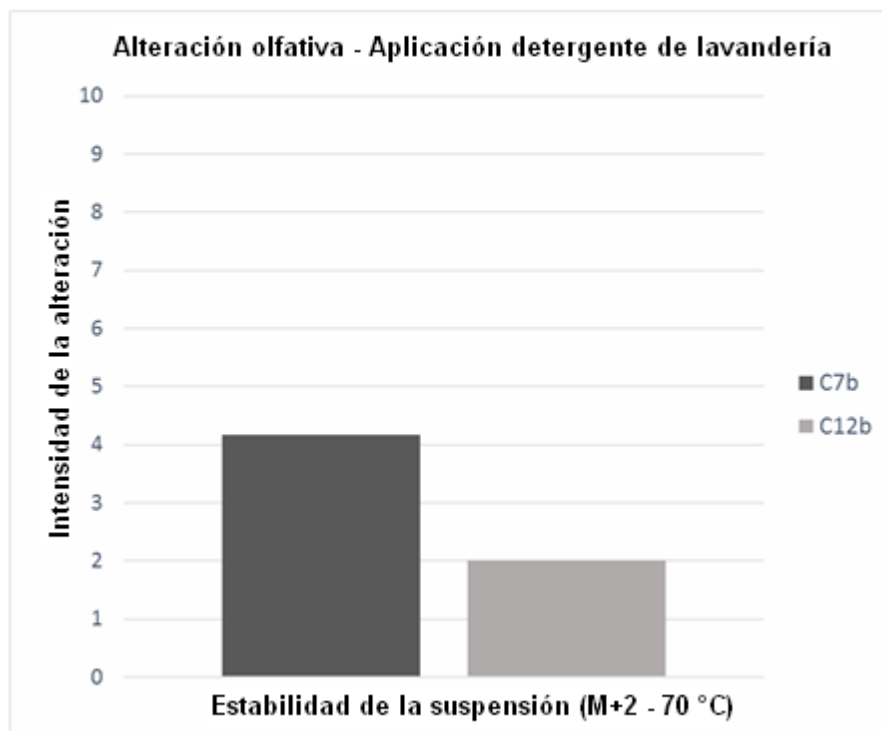
**FIGURA 2**



**FIGURA 3A**



**FIGURA 3B**



**FIGURA 4**

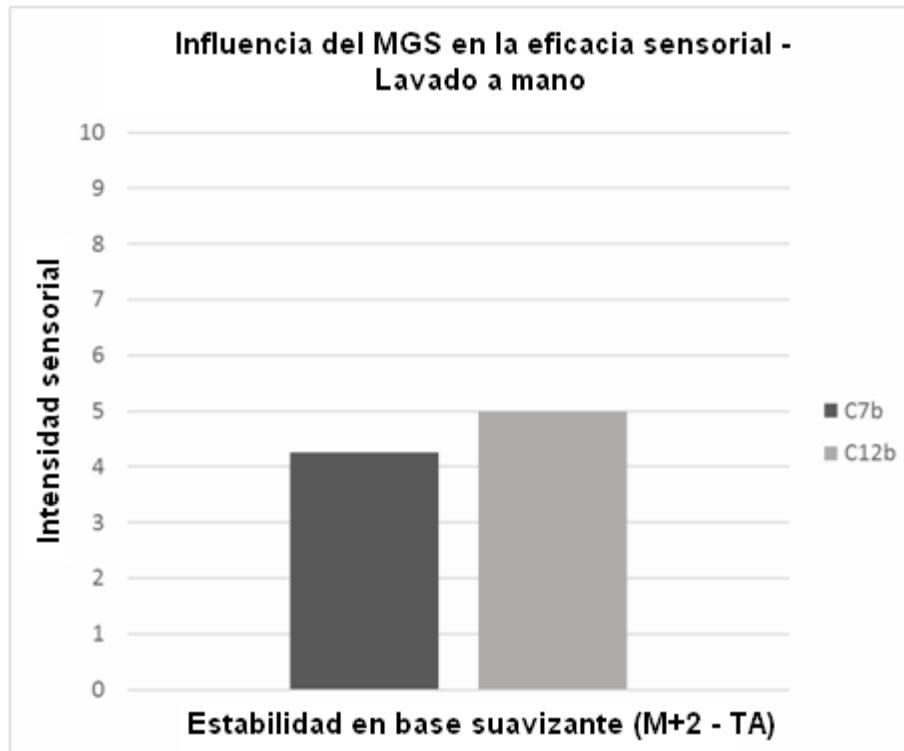


FIGURA 5

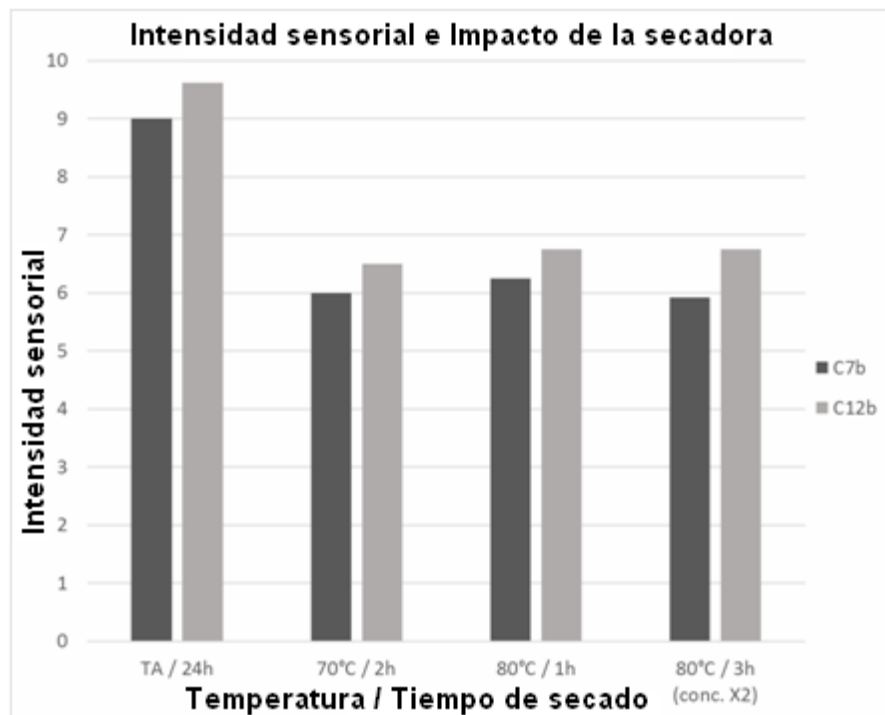


FIGURA 6

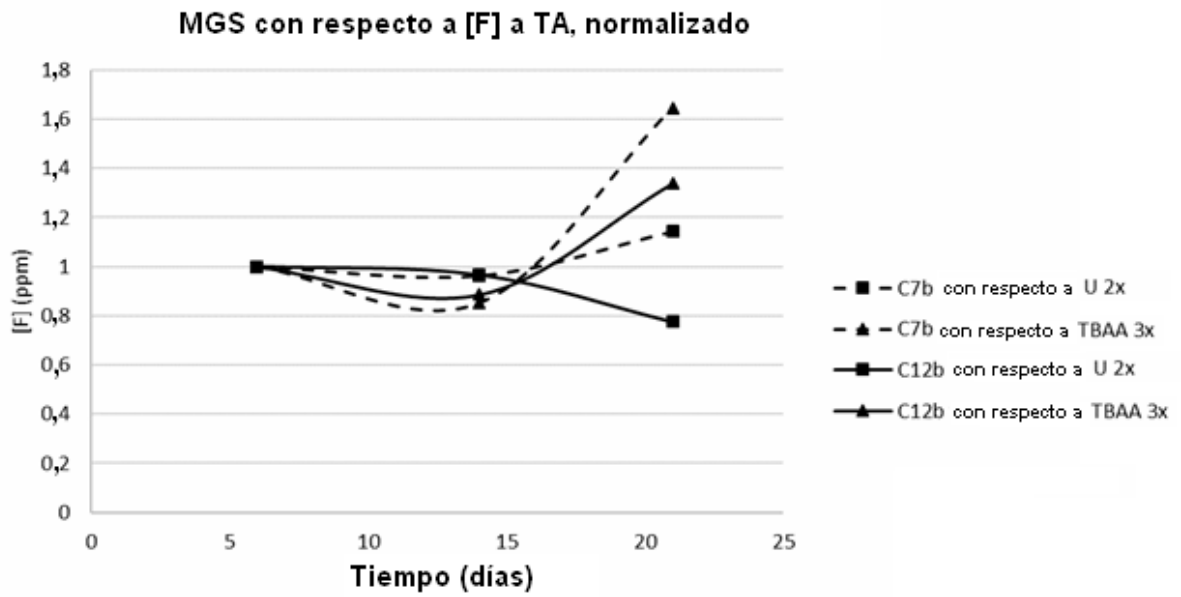


FIGURA 7