

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 612**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/14** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2014** E 14178733 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020** EP 2832442

54 Título: **Microcápsulas**

30 Prioridad:

**29.07.2013 EP 13306096**

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

**29.09.2020**

73 Titular/es:

**TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION  
(100.0%)  
37-1, Kamata 5-chome, Ohta-ku  
Tokyo 144-8721, JP**

72 Inventor/es:

**WARR, JONATHAN;  
RIBAUT, TIPHAINE;  
ANTHONY, OLIVIER y  
FRASER, STUART**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 784 612 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

5 Microcápsulas

5 **Campo de la invención**

10 La presente divulgación da a conocer una dispersión acuosa que incluye microcápsulas que comprenden una composición de perfume incluida dentro de una cubierta polimérica, un procedimiento para la preparación de esa dispersión, así como productos de consumo no ingeribles (tales como limpiadores para el hogar, productos de lavado de ropa, productos para el cuidado personal y productos cosméticos) que contienen esa dispersión.

15 **Antecedentes**

15 La microencapsulación representa una solución común para proteger (por ejemplo, durante el almacenamiento) y controlar la entrega de materiales hidrófobos tales como fragancias. La microencapsulación de fragancias mediante polimerización por radicales libres implica la formación preliminar de una emulsión en la que una fase continua, normalmente de base acuosa, dispersa una fase interna e hidrófoba que contiene las fragancias. Al desencadenar la polimerización dentro de la emulsión, se obtiene normalmente una dispersión acuosa de microcápsulas en la que las microcápsulas incluyen las fragancias incluidas dentro de una cubierta polimérica. La dispersión puede entonces incorporarse a un producto final, tal como un producto de bienes de consumo no comestible, un producto de lavado de ropa, un producto para el cuidado personal o un producto cosmético. Las técnicas de microencapsulación existentes no siempre son satisfactorias cuando el objetivo es la encapsulación eficaz de grandes cantidades de fragancias a costes de procedimiento asequibles. De hecho, los intentos de encapsular altas cargas de fragancia con técnicas comunes y asequibles pueden fallar o, en última instancia, conducir a dispersiones acuosas de calidad insatisfactoria.

30 El documento WO 2010/145993 da a conocer un procedimiento para preparar una microcápsula, comprendiendo el procedimiento: polimerizar, en una polimerización por radicales libres, una emulsión de aceite en agua, en el que la emulsión de aceite en agua comprende: (I) al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido acrílico o de ácido metacrílico o de ambos; ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maleico; ácido fumárico; y ácido itacónico, (II) un monómero de un agente de reticulación etilénicamente insaturado, que comprende un agente de reticulación polimérico altamente ramificado, (III) opcionalmente, un monómero monoinsaturado, que es diferente del monómero (I), y (IV) un material de núcleo hidrófobo, y en el que un contenido total de todos el monómero (I) basándose en un peso total de los monómeros (I), (II) y (III) es de desde el 30 hasta el 90%, un contenido total de todo el monómero (II) basándose en el peso total de los monómeros es de desde el 10% hasta el 70%, un contenido total de todo el monómero (III) basándose en el peso total de los monómeros es de desde el 0 hasta el 30%, y un contenido de agente de reticulación polimérico altamente ramificado basándose en el peso total de los monómeros es al menos el 10%.

40 **Sumario**

45 La presente divulgación da a conocer una dispersión acuosa de microcápsulas poliméricas que contienen fragancia. Las dispersiones dadas a conocer en el presente documento contienen altas cargas de fragancia al tiempo que mantienen una facilidad apropiada de procesamiento. Además, se logra una entrega óptima de fragancias ya que las microcápsulas incluidas en la dispersión pueden mostrar propiedades de estabilidad ventajosas, tales como fuga de fragancia reducida, por ejemplo, durante el almacenamiento y especialmente durante el almacenamiento en un medio líquido. Las microcápsulas también pueden presentar propiedades de cubierta independientes del pH. Esto significa, por ejemplo, que las microcápsulas pueden presentar una estabilidad de cubierta satisfactoria en condiciones ácidas (por ejemplo, a partir de pH 2) y alcalinas (por ejemplo, hasta pH 12) tal como pueden encontrarse en muchos productos líquidos para el hogar, de lavado de ropa, para el cuidado personal y cosméticos, tales como acondicionadores de tejidos y antitranspirantes (pH ácido) o detergentes líquidos de lavado de ropa y limpiadores de superficies duras (pH alcalino). La presente divulgación también da a conocer un procedimiento de polimerización sencillo y eficaz para la preparación de una dispersión acuosa de microcápsulas que contienen fragancias. La presente divulgación también da a conocer un producto de bienes de consumo no comestible, un producto de lavado de ropa, un producto para el cuidado personal o un producto cosmético que contiene una dispersión acuosa de microcápsulas tal como se define en el presente documento. En particular, la presente divulgación da a conocer los siguientes puntos:

60 1. Una dispersión acuosa que incluye una pluralidad de microcápsulas, comprendiendo cada microcápsula una composición de perfume incluida dentro de una cubierta polimérica, en la que

- la composición de perfume incluye una fragancia,

65 - la cubierta incluye partículas coloidales sólidas que tienen un tamaño de partícula primaria promedio comprendido entre 5 nm (nanómetros) y 1  $\mu$ m (micrómetro),

- la cubierta incluye además, en forma polimerizada, una mezcla de monómeros que incluye:

- 5 i) entre el 30% y el 80% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (I) que es un monómero monoetilénicamente insaturado y/o cloruro de dimetildialil-amonio (DMAAC),
- 10 ii) entre el 20% y el 70% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (II) que es un monómero polietilénicamente insaturado, en la que el compuesto (II) es un di o poliéster alquílico C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> de ácido (met)acrílico y:
- 15 A1. contiene dos o más grupos éster de (met)acrilato por monómero, y
- B1. tiene un peso molecular que, una vez dividido entre el número de grupos éster de (met)acrilato, da un valor superior a 85 g/mol e inferior a 135 g/mol;
- 20 en la que las cantidades combinadas de compuestos (I) y (II) constituyen el 100% en peso de la mezcla, y en la que la fragancia representa entre el 20% y el 45% en peso con respecto al peso de la dispersión.
- 25 2. La dispersión según el punto 1, en la que la fragancia representa entre el 30% y el 45% en peso con respecto al peso de la dispersión.
3. La dispersión según uno cualquiera o más de los puntos 1 a 2, en la que el compuesto (I) se selecciona de monómeros de (met)acrilato que pueden polimerizarse mediante polimerización por radicales libres.
- 30 4. La dispersión según uno cualquiera o más de los puntos 1 a 3, en la que el compuesto (I) se selecciona del grupo que consiste en ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo y mezclas de los mismos.
- 35 5. La dispersión según uno cualquiera o más de los puntos 1 a 2, en la que el compuesto (I) es una combinación de:
- 40 ia) entre el 50% y el 100% en peso con respecto al peso de la combinación de un monómero de monometacrilato neutro (Ia) que tiene una solubilidad en agua a pH 7 y 20°C igual, o superior, a 2 g/100 ml,
- ib) entre el 0% y el 50% en peso con respecto al peso de la combinación de otro monómero monoetilénicamente insaturado neutro (Ib), y
- ic) entre el 0% y el 15% en peso con respecto al peso de la combinación de un monómero monoetilénicamente insaturado ionizado o ionizable (Ic).
- 45 6. La dispersión según el punto 5, en la que el monómero de monometacrilato neutro (Ia) se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metil éter de polietilenglicol y mezclas de los mismos.
- 50 7. La dispersión según uno cualquiera o más de los puntos 1 a 6, en la que el compuesto (II) es un di o poliéster resultante de la esterificación de ácido (met)acrílico con un alcohol C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> polihidroxilado lineal o ramificado y/o polietilenglicoles C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.
8. Dispersión según el punto 7, en la que el compuesto (II) comprende uno o más de dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de 1,3-propilenglicol.
9. Un producto que comprende la dispersión según uno cualquiera o más de los puntos 1 a 8.
- 55 10. Un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa según uno cualquiera o más de los puntos 1 a 8, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 60 a) proporcionar una emulsión de aceite en agua que tiene una fase oleosa y una fase acuosa, pudiéndose obtener dicha emulsión mezclando:
- 65 o partículas coloidales sólidas que tienen un tamaño de partícula primaria promedio comprendido entre 5 nm y 1 µm,
- o un iniciador de polimerización,
- o una composición de perfume que incluye una fragancia,

- o un emulsionante, y
- o una mezcla de monómeros tal como se define en uno cualquiera o más de los puntos 1 a 8,

5 b) desencadenar la polimerización dentro de la emulsión obtenida en la etapa a),

c) dejar que la polimerización se propague obteniendo de ese modo microcápsulas;

10 en el que la fragancia representa entre el 20% y el 70%, por ejemplo entre el 20 y el 45% en peso del peso de la emulsión.

### Descripción detallada

15 A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son porcentajes en peso.

A menos que se indique lo contrario, “un” o “una” significan uno o más.

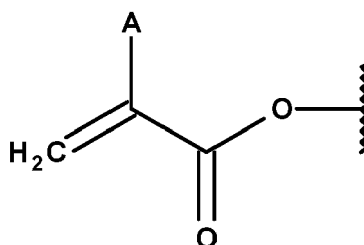
20 A menos que se indique lo contrario, todos los términos químicos tienen los significados definidos en IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª edición, recopilado por A D McNaught y A Wilkinson Blackwell Scientific Publications Oxford 1997 y en IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, publicado por Blackwell Scientific Publications Oxford 1993 ISBN 0632034882.

25 A menos que se indique lo contrario, los términos “mezcla”, “una mezcla” o “mezcla de monómeros” se refieren a la mezcla que incluye los compuestos (I) a (II).

A menos que se indique lo contrario, “monómero” significa monómeros que pueden polimerizarse mediante polimerización por radicales libres.

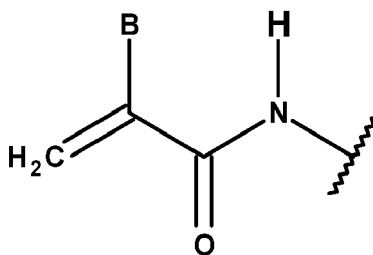
30 A menos que se indique lo contrario, “(met)acrilato” (o “(met)acrílico”) significan metacrilato (o metacrílico) y/o acrilato (o acrílico). Por ejemplo, significa metacrilato (o metacrílico). Por ejemplo, significa acrilato (o acrílico). Por ejemplo, significa metacrilato (o metacrílico) y acrilato (o acrílico).

35 A menos que se indique lo contrario, los grupos éster de metacrilato y acrilato son grupos que tienen un peso molecular de 85 y 71 unidades de masa, respectivamente, y las siguientes estructuras



en las que A es CH<sub>3</sub> para un grupo éster de metacrilato o A es H para un grupo éster de acrilato.

40 A menos que se indique lo contrario, los grupos amida de metacrilato o acrilato son grupos que tienen un peso molecular de 84 y 70 unidades de masa, respectivamente, y las siguientes estructuras



45 en las que B es CH<sub>3</sub> para un grupo amida de metacrilato o B es H para un grupo amida de acrilato.

A menos que se indique lo contrario, la temperatura ambiente es de 20°C.

50 Determinadas sustancias, en particular moléculas de perfumería, pueden existir como distintos isómeros (o como mezcla de distintos isómeros). En adelante en el presente documento, también pueden identificarse mediante su

número CAS. En estos casos, se notifica el número CAS de un solo isómero. Sin embargo, y a menos que se indique lo contrario, se entenderá que la referencia cubre todos los isómeros existentes.

5 La presente divulgación da a conocer una dispersión acuosa que incluye una pluralidad de microcápsulas, incluyendo cada microcápsula, tal como consistiendo en, una composición de perfume incluida dentro de una cubierta polimérica. También pueden usarse términos tales como "suspensión" o "dispersión de suspensión" más adelante en el presente documento para referirse a la dispersión.

10 La dispersión puede comprender, por ejemplo, consistir esencialmente en, un medio líquido de base acuosa (es decir, el medio dispersante) y una pluralidad de microcápsulas sólidas dispersas en el medio. También pueden estar presentes trazas de otros componentes usados en el procedimiento de preparación (tales como iniciadores de polimerización y monómeros residuales sin reaccionar).

15 En la dispersión, la fragancia representa normalmente entre el 20% y el 45%, tal como más del 25%, por ejemplo más del 30% o más del 33% y menos del 40%, por ejemplo menos del 35% en peso del peso de la dispersión.

El medio líquido de base acuosa puede incluir agua, tal como agua desionizada.

20 La dispersión puede ser el producto que puede obtenerse directamente mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres, tal como se define a continuación.

25 La dispersión puede usarse convenientemente para preparar, por ejemplo, productos líquidos que se comentarán más adelante en esta divulgación. La suspensión funciona, por tanto, como un fluido concentrado que se añade a los productos líquidos.

30 La suspensión también puede usarse convenientemente como medio de almacenamiento para las microcápsulas de la invención. En caso de que no deba estar presente nada de agua (o una cantidad limitada de agua) en el producto final, la suspensión puede someterse previamente a una etapa de secado por pulverización y después se añade el producto secado por pulverización al producto final previsto.

35 Se describen métodos de preparación de microcápsulas que contienen perfume, por ejemplo, en MICROENCAPSULATION: Methods and Industrial Applications, editado por Benita y Simon (Marcel Dekker, Inc. 1996) y en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Microencapsulation de C. Thies. Las microcápsulas que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres las conocen bien los que trabajan en el campo, por ejemplo, de perfumes encapsulados y son estructural (y dimensionalmente) diferentes de otros tipos de cápsulas tales como cápsulas blandas sin interrupción convencionales o cápsulas duras de dos piezas usadas, por ejemplo, en farmacia para administrar sustancias por vía oral o por vía rectal a un sujeto.

40 Las microcápsulas dadas a conocer en el presente documento no están destinadas a administración oral o rectal a sujetos humanos o animales.

45 Una microcápsula tal como se da a conocer en el presente documento puede tener un grosor de cubierta comprendido entre aproximadamente 100 nm y 800 nm, tal como entre aproximadamente 200 nm y 700 nm, por ejemplo entre aproximadamente 300 nm y 600 nm.

Las microcápsulas tal como se dan a conocer en el presente documento pueden tener una razón en peso de composición de perfume con respecto a cubierta que está comprendida entre 50:1 y 1:1, tal como entre 30:1 y 1:1, o entre 20:1 y 1:1, por ejemplo entre 10:1 y 1:1.

50 Las microcápsulas dadas a conocer en el presente documento pueden ser sustancialmente esféricas.

55 Las microcápsulas dadas a conocer en el presente documento pueden tener un tamaño de partícula promedio (valor mediana del tamaño de partícula en volumen  $D(v; 0,5)$ ) igual o superior a 7,5 micrómetros (7,5  $\mu\text{m}$ ), por ejemplo igual o superior a 10  $\mu\text{m}$ , tal como igual o superior a 15  $\mu\text{m}$ , o igual o superior a 20  $\mu\text{m}$ , por ejemplo igual o superior a 25  $\mu\text{m}$ . La microcápsula dada a conocer en el presente documento puede tener un tamaño de partícula promedio igual o inferior a 60 micrómetros (60  $\mu\text{m}$ ), por ejemplo igual o inferior a 50  $\mu\text{m}$ , tal como igual o inferior a 45  $\mu\text{m}$ , por ejemplo igual o inferior a 40  $\mu\text{m}$ . La microcápsula dada a conocer en el presente documento puede tener un tamaño de partícula promedio comprendido entre 7,5 micrómetros (7,5  $\mu\text{m}$ ) y 60 micrómetros (60  $\mu\text{m}$ ), o entre 7,5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , o entre 10  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , o entre 7,5  $\mu\text{m}$  y 45  $\mu\text{m}$ , o entre 10  $\mu\text{m}$  y 45  $\mu\text{m}$ , o entre 15  $\mu\text{m}$  y 45  $\mu\text{m}$ , o entre 15  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ , o entre 20  $\mu\text{m}$  y 45  $\mu\text{m}$ , o entre 25  $\mu\text{m}$  y 45  $\mu\text{m}$ , o entre 25  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ , o entre 25  $\mu\text{m}$  y 35  $\mu\text{m}$ .

65 Las microcápsulas que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres tienen normalmente tamaños de partícula promedio bastante pequeños (por ejemplo, inferiores a aproximadamente 7 micrómetros). Esto puede deberse a una creencia técnica de que este tamaño aborda mejor una polimerización eficaz, conduciendo de este modo a cápsulas con mejores propiedades. Al mismo tiempo, también se creía que el tamaño de partícula promedio

no tenía un impacto significativo sobre la fuga de la cápsula final. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos por el presente solicitante mostraron que no se encuentran problemas significativos con la polimerización cuando el objetivo es tamaños más grandes y que los tamaños de partícula promedio más grandes pueden proporcionar una ventaja en cuanto a la fuga. Si se desean microcápsulas con dimensiones que no las hacen  
5 visibles a simple vista cuando se depositan sobre una superficie de color negro, entonces es recomendable tener como objetivo un tamaño de partícula promedio inferior, por ejemplo, a 70 micrómetros.

La técnica preferida usada en la presente divulgación para medir el tamaño de partícula promedio de la microcápsula es la dispersión de luz usando por ejemplo un analizador de distribución de tamaño de partícula de dispersión con láser Horiba® o Malvern® o un instrumento equivalente que funciona con el principio de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) siguiendo las directrices generales establecidas en la norma ISO 13320 "Análisis del tamaño de partícula - Métodos de difracción con láser".  
10

La cubierta polimérica de microcápsula comprende partículas coloidales sólidas (también conocidas como coloides en partículas) que tienen un tamaño de partícula primaria promedio comprendido entre 5 nm y 1 µm tal como se mide por ejemplo mediante dispersión de luz dinámica. La polimerización por radicales libres para preparación de microcápsulas incluye, por lo general, la formación inicial de una emulsión de aceite en agua. Los coloides en partículas permiten obtener emulsiones de aceite en agua de Pickering estabilizadas mediante coalescencia limitada. Se conoce el procedimiento de formación de emulsiones de Pickering. Se comenta, por ejemplo, en  
15 Whitesides y Ross, J. Interface Colloid Sci. 196, 48-59(1995).

Ejemplos de materiales que pueden usarse de forma adecuada en forma de partículas coloidales sólidas en las microcápsulas dadas a conocer en el presente documento son sílice, cuarzo, vidrio, aluminio (Al(OH)), silicatos de aluminio (por ejemplo, arcillas), silicio, cobre, estaño (SnO), talco, óxidos o hidróxidos inorgánicos (por ejemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), acero, hierro, asbesto, níquel, cinc, plomo, mármol, tiza (CaCO<sub>3</sub>), yeso (CaSO<sub>4</sub>), baritas (por ejemplo, BaSO<sub>4</sub>), grafito y negro de carbono. Materiales preferidos son sílice, aluminosilicatos y óxidos o hidróxidos inorgánicos. La sílice es un material altamente preferido.  
25

Las partículas coloidales sólidas adecuadas para la presente divulgación pueden estar modificadas en la superficie o no. La modificación en la superficie puede conferir o bien la capacidad a los materiales para repartirse en la superficie de contacto de las fases acuosa y oleosa o puede mejorar la compatibilidad entre los materiales y la cubierta polimérica de la microcápsula. Los ejemplos de modificación en la superficie incluyen tratamientos químicos para aumentar o disminuir la hidrofobia de las partículas. De manera alternativa, agentes de modificación en la superficie pueden adsorberse en la superficie de partículas para conferir propiedades activas en la superficie apropiadas. De manera alternativa, pueden modificarse partículas por medio de agentes de acoplamiento que mejoran la compatibilidad entre los materiales y la cubierta polimérica de la microcápsula. Se comentan técnicas para modificar superficies de partícula, por ejemplo, en "Nanoparticle Technology handbook", 1ª edición, año 2007, aplicación 41 (páginas 593-596) "Surface modification of inorganic nanoparticles by organic functional groups". Hay partículas coloidales sólidas modificadas (así como no modificadas) comercialmente disponibles.  
30

Los ejemplos de sílices coloidales adecuadas pueden ser sílices pirogénicas secas (tales como las comercialmente disponibles en la gama Aerosil® de Evonik®) o dispersiones acuosas de sílice coloidal (tales como las comercialmente disponibles en la gama Ludox® de Du Pont®). Las partículas de sílice seca pueden ser partículas de sílice pirogénica o partículas de sílice condensada. Las sílices pirogénicas están particularmente adaptadas para la estabilización de emulsiones con tamaños de gotita en el intervalo de 10 µm a 100 µm. Para gotitas más grandes, sílices coloidales pueden ser más apropiadas. Calidades adecuadas de sílice pirogénica son Aerosil® 200 (una sílice pirogénica hidrófila con un área de superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g) y Aerosil® R816 que tiene un área de superficie BET de 190 ± 20 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de partícula primaria promedio de aproximadamente 12 nm, ambas disponibles de Evonik®.  
35

Las cantidades de partículas coloidales sólidas pueden estar comprendidas entre el 0,005% y el 10%, como entre el 0,01% y el 5%, por ejemplo entre el 0,02% y el 3%, como entre el 0,05% y el 2%, o entre el 0,1% y el 1%, como el 0,25% en peso con respecto al peso de la pluralidad de microcápsulas.  
40

Se ha encontrado que el uso de partículas coloidales sólidas tal como se definen en el presente documento permite una microencapsulación satisfactoria y eficaz de cargas de fragancia altas de manera deseable, manteniendo al mismo tiempo una calidad adecuada de la dispersión resultante (por ejemplo, calidad de manipulación, permitiendo una buena procesabilidad de la dispersión). Esto permite encapsular más fragancia de lo habitual sin tener que enfrentarse al mismo tiempo a obstáculos de preparación insuperables o tener que tolerar una calidad de dispersión no ideal. Estos resultados pueden alcanzarse sin depender de técnicas de preparación complejas y costosas como el alto cizallamiento durante todo el procedimiento, especialmente durante la polimerización.  
45

Aunque no se pretende limitarse a ninguna teoría, las ventajas del uso reivindicado pueden confirmarse experimentalmente, indicando principalmente que los valores de viscosidad medidos en las presentes dispersiones acuosas se mejoran generalmente con respecto a los valores correspondientes medidos según se miden en condiciones de medición idénticas, en dispersiones acuosas idénticas que pueden obtenerse en condiciones  
50

idénticas, pero sin partículas coloidales sólidas. Las mejoras en cuanto a la viscosidad también se reflejan generalmente mediante mejoras correspondientes en cuanto a la razón de expansión. Por tanto, la razón de expansión y/o la viscosidad pueden ser herramientas valiosas para evaluar la calidad de la dispersión acuosa. En efecto, reflejan la cantidad de partículas de látex generalmente muy pequeñas (no deseadas) que se forman en la fase acuosa durante la polimerización, al tiempo que también proporcionan una indicación de la uniformidad de tamaño de microcápsula y la cantidad de microcápsulas en la dispersión.

Las condiciones idénticas son preferiblemente condiciones cualitativas y cuantitativas idénticas, como carga de fragancia y naturaleza química de fragancia idénticas, mezcla de monómeros idéntica, condiciones procedimiento idénticas y componentes de procedimiento idénticos.

El compuesto (I) es preferentemente un monómero monoetilénicamente insaturado.

Ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados polimerizables mediante una polimerización por radicales libres son:

- alfa-olefinas;

- dienos tales como butadieno;

- estireno, alfa-metilestireno, 4-estirenosulfonato de sodio;

- vinil éteres, tales como etil vinil éter, cloroetil vinil éter, viniltrimetilsilano;

- vinil cetonas, tales como metil vinil cetona;

- vinilnaftaleno;

- ácido 4-vinilbenzoico;

- cloroacetato de vinilo y alilo;

- haluros de vinilo y haluros de vinilideno, por ejemplo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno;

- acetato de vinilo;

- 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina;

- N-vinilpirrolidona;

- ácidos acrílicos y derivados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico;

- ácido itacónico y ésteres de itaconato, tales como itaconato de dibutilo;

- ésteres de ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de isopropilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, acrilato de tetrahydrofurfurilo, acrilato de octilo, acrilato de octadecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo, acrilato de cianoetilo, acrilato de 2-hidroxi etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-[[[(butilamino)carbonil]oxi]etilo, cloruro de acriloxietiltrimetilamonio, sal de potasio de acrilato 3-sulfopropilo, acrilato de polipropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol;

- ésteres de ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de metil éter de monoetilenglicol, metacrilato de metil éter de dietilenglicol, metacrilato de 2-hidroxi etilo, metacrilato de 2-hidroxi propilo, metacrilato de 3-hidroxi propilo, metacrilato glicidilo, metacrilato de metil éter de trietilenglicol, metacrilato de metil éter de polietilenglicol, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo, metacrilato de 2-etil(2-oxoimidazolidin-1-ilo), cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltriethoxisilano;

- nitrilos, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo;

- acrilamidas y metacrilamidas, tales como metilacrilamida, 4-acriloilmorfolina, N-metilol-acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, N-butoxi-metacrilamida, N-(3-dimetilaminopropil)-metacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida;

- crotonatos de alquilo y ésteres relacionados, tales como crotonato de metilo;

- compuestos de olefinas cíclicas y policíclicas, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno y derivados cíclicos de hasta 20 átomos de carbono; derivados policíclicos, por ejemplo, norborneno, y derivados similares de hasta 20 átomos de carbono;

- vinil éteres cíclicos, por ejemplo, 2,3-dihidrofurano, 3,4-dihidropirano y derivados similares,

- derivados de alcohol alílico, por ejemplo, carbonato de viniletileno, y

- olefinas disustituidas, tales como compuestos maleicos y fumáricos, por ejemplo, anhídrido maleico, dietilfumarato.

En particular, ejemplos adecuados de compuesto (I) son:

a) ácidos mono o policarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados,

b) amidas de ácidos mono o policarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados;

c) ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> lineales o ramificados opcionalmente mono o polisustituidos de ácidos mono o policarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados, y

d) ésteres cicloalquílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente mono o polisustituidos de ácidos mono o policarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados,

en los que los sustituyentes opcionales se seleccionan del grupo que consiste en -OH, -OR, -C(O)R, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, anillos aromáticos o heteroaromáticos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, y cicloalquilo o alquilo heterocíclico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>,

en los que R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. El ácido carboxílico es preferiblemente un ácido monocarboxílico tal como ácido metacrílico.

Por ejemplo, el compuesto (I) se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, cloruro de 3-trimetilamonio-propil-metacrilamida, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilamida, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de metil éter de polietilenglicol, metacrilato de 2-etil(2-oxoimidazolidin-1-ilo), cloruro de acriloxietiltrimetil-amonio, cloruro de metacriloxietiltrimetil-amonio y mezclas de los mismos.

El compuesto (I) puede seleccionarse de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2 ó 3-hidroxi-propilo y mezclas de los mismos, por ejemplo ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y mezclas de los mismos.

El compuesto (I) puede ser una combinación de ácido metacrílico y metacrilato de metilo y/o etilo. La combinación puede usarse en una cantidad comprendida entre el 30% y el 60%, por ejemplo entre el 35% y el 60% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla. En la combinación, el ácido metacrílico puede estar presente entre el 35% y el 50%, tal como entre el 45 y el 47%, en peso, y el metacrilato de metilo o etilo entre el 0% y el 15%, tal como entre el 0 y el 8%, en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla.

Ventajosamente, el compuesto (I) es un monómero insaturado de monometacrilato lo que significa que contiene un solo grupo éster metacrilato. En efecto, los metacrilatos demostraron ser menos sensibles a la hidrólisis que los acrilatos en exposición prolongada a pH ácido o alcalino y temperaturas de almacenamiento elevadas. Por lo tanto, puede ser ventajoso que el compuesto (I) no contenga derivados de ácido acrílico tales como ésteres o amidas de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> de ácido acrílico.

En una realización, la mezcla de monómeros incluye por ejemplo entre el 30% y el 60%, por ejemplo entre el 35% y el 60% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) y (II) en la mezcla de un compuesto (I) que es una combinación de:

ia) entre el 50% y el 100%, tal como entre el 60% y el 100%, por ejemplo entre el 70% y el 100% en peso con respecto al peso de la combinación de un monómero de monometacrilato neutro (Ia) que tiene una solubilidad en agua a 20°C igual o superior a 2 g/100 ml,

ib) entre el 0% y el 50%, tal como entre el 0% y el 60%, por ejemplo entre el 0% y el 30% en peso con respecto al



peso de la combinación de otro monómero monoetilénicamente insaturado neutro (Ib), y

ic) entre el 0% y el 15%, tal como entre el 0% y el 5% en peso con respecto al peso de la combinación de un monómero monoetilénicamente insaturado ionizado o ionizable (Ic).

5 Adoptar la combinación anterior de monómeros (Ia) a (Ic) permite obtener microcápsulas que presentan propiedades de cubierta que son independientes del pH en un intervalo de pH habitualmente encontrado en productos líquidos para el hogar, de lavado de ropa, para el cuidado personal y cosméticos, tales como acondicionadores de tejido y antitranspirantes (pH ácido) o detergentes de lavado de ropa líquidos y limpiadores de superficies duras (pH  
10 alcalino). Por ejemplo, este intervalo de pH está comprendido entre 2 y 12, tal como superior a 4, por ejemplo entre 4 y 12. Por lo tanto, es particularmente ventajoso que un producto (como se define a continuación) que incluye una microcápsula que se puede obtener con esa mezcla sea líquido a temperatura ambiente y tenga un pH, por ejemplo, superior a 4, tal como superior a 4 e inferior a 12.

15 En la presente descripción y a menos que se indique lo contrario, "neutro" se refiere a significa que el monómero de monometacrilato no está ionizado o está ionizado en una cantidad inferior al 20% en moles cuando se mide en agua desionizada a 20°C a pH 2 y 12. Por ejemplo, un monómero de monometacrilato es neutro si no contiene grupos funcionales que están permanentemente ionizados tales como aminas cuaternizadas, por ejemplo sales de alquil-  
20 amonio cuaternario. Por ejemplo, un monómero de monometacrilato neutro puede contener grupos funcionales cuyas especies protonadas tienen un  $pK_a$  superior a aproximadamente 12,5, tal como superior a aproximadamente 12,7, por ejemplo superior a aproximadamente 13, tal como comprendido entre aproximadamente 13 y 30. Por ejemplo, un monómero de monometacrilato es neutro si no contiene grupos funcionales tales como grupos ácido carboxílico, grupos amina primaria o secundaria. Como alternativa, un monómero de monometacrilato neutro puede contener grupos funcionales tales como grupos alcoholes primarios, amidas primarias o secundarias o grupos éter.

25 El monómero (Ia) tiene una solubilidad en agua a pH 7 y 20°C igual o superior a 2 g/100 ml, por ejemplo superior a 3, tal como superior a 4 o superior a 5 g/100 ml. El monómero (Ia) es uno hidrófilo. La solubilidad en agua se mide de forma conveniente de acuerdo con el método de la OCDE 105 - solubilidad en agua, adoptado el 27 de julio de 1995 (OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS).

30 El monómero (Ia) se puede seleccionar de metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilamida, metacrilato de glicidilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metil éter de polietilenglicol, por ejemplo metacrilato de metil éter de PEG300 o por ejemplo un metacrilato de metil éter de polietilenglicol en el que el número promedio de unidades de PEG está comprendido entre 3 y 20, por ejemplo entre 5 y 10 (por ejemplo  
35 metacrilato de metil éter de trietilenglicol; metacrilato de metil éter de tetraetilenglicol; metacrilato de metil éter de pentaetilenglicol; metacrilato de metil éter de decaetilenglicol; metacrilato de metil éter de pentadecaetilenglicol), y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el monómero (Ia) se puede seleccionar de metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metil éter de trietilenglicol; metacrilato de metil éter de PEG300, y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el monómero (Ia) se  
40 puede seleccionar de metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metil éter de polietilenglicol y mezclas de los mismos.

45 Preferiblemente, el monómero (Ia) incluye al menos metacrilato de 2-hidroxietilo. Por ejemplo, el metacrilato de 2-hidroxietilo puede representar al menos el 10% o al menos el 20% o al menos el 30% o al menos el 40% o al menos el 50% o al menos el 60% o al menos el 70% o al menos el 80% o al menos el 90% en peso del monómero (Ia) en la mezcla. El monómero (Ia) puede consistir en metacrilato de 2-hidroxietilo.

50 El monómero (Ib) es un monómero monoetilénicamente insaturado neutro distinto, es decir, diferente, del monómero (Ia). Neutro se define tal como se comentó anteriormente.

Ejemplos adecuados de monómeros (Ib) pueden ser:

55 - ésteres alquílicos  $C_1-C_{24}$  lineales o ramificados opcionalmente sustituidos de ácidos mono o policarboxílicos  $C_3-C_6$  monoetilénicamente insaturados, y

- ésteres cicloalquílicos  $C_3-C_6$  opcionalmente sustituidos de ácidos mono o policarboxílicos  $C_3-C_6$  monoetilénicamente insaturados.

60 Los sustituyentes opcionales pueden ser -OH, -OR, -C(O)R, en los que R es alquilo  $C_1-C_4$  mientras que un ácido mono o policarboxílico es el ácido metacrílico.

65 El monómero (Ib) puede tener de forma conveniente una solubilidad en agua a pH 7 y 20°C inferior a 2 g/100 ml. Puede ser totalmente insoluble en agua. El monómero (Ib) es uno hidrófobo. La solubilidad en agua se mide de forma conveniente de acuerdo con el método de la OCDE 105 - solubilidad en agua, adoptado el 27 de julio de 1995 (OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS).

5 El monómero (Ib) se puede seleccionar de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de metil éter de monoetilenglicol, metacrilato de metil éter de dietilenglicol, y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el monómero (Ib) se puede seleccionar de metacrilato de metilo y/o metacrilato de etilo.

10 Preferiblemente, el monómero (Ib) incluye al menos metacrilato de metilo. Preferentemente, el monómero (Ib) incluye al menos metacrilato de etilo. Por ejemplo, pueden estar presentes metacrilato de metilo y/o metacrilato de etilo en una cantidad de al menos el 10%, tal como al menos el 20%, por ejemplo al menos el 30%, tal como al menos el 40%, o al menos el 50%, o al menos el 60%, o al menos el 70%, tal como al menos el 80%, por ejemplo al menos el 90% en peso con respecto al peso combinado de todos los monómeros (Ib) presentes en la mezcla. El monómero (Ib) puede consistir en metacrilato de metilo y/o metacrilato de etilo.

15 El monómero (Ic) es un monómero monoetilénicamente insaturado ionizado o ionizable.

20 En la presente descripción y a menos que se indique lo contrario, "ionizado o ionizable" significa que el monómero (Ic) o bien está permanentemente ionizado o bien se ioniza en una cantidad superior al 20% en moles cuando se mide en agua desionizada a 20°C a un pH de o bien 2 o bien 12. Por ejemplo, el monómero (Ic) está ionizado o es ionizable si contiene grupos funcionales que están permanentemente ionizados tales como aminas cuaternizadas, por ejemplo sales de alquil-amonio cuaternario. Por ejemplo, el monómero (Ic) puede contener grupos funcionales cuyas especies protonadas tienen un  $pK_a$  inferior a aproximadamente 12,5, tal como inferior a aproximadamente 11, por ejemplo inferior a aproximadamente 10, tal como comprendido entre aproximadamente 10 y 0. Por ejemplo, un monómero ionizado o ionizable (Ic) puede contener uno o más grupos funcionales tales como grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico y grupos amina primaria o secundaria.

25 Ejemplos del monómero (Ic) son ácido (met)acrílico, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de dimetilalil-amonio, ácido maleico, ácido itacónico, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, cloruro de acriloxietiltrimetil-amonio, metacrilato de 2-etil(2-oxoimidazolidin-1-ilo) y mezclas de los mismos. Ejemplos preferidos son ácido metacrílico y/o cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio.

30 El compuesto (II) también puede denominarse agente de reticulación debido a su función de reticulación en la preparación de la cubierta de cápsula.

35 El compuesto (II) es un monómero polietilénicamente insaturado.

Ejemplos de monómero polietilénicamente insaturado polimerizable mediante una polimerización por radicales libres son:

40 - ésteres poliacrílicos de polioles, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol;

45 - ésteres polimetacrílicos de polioles, tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetrametacrilato de pentaeritritol etoxilado (PM de aproximadamente 585).

El compuesto (II) es un di o poliéster alquílico  $C_2-C_{24}$  de ácido (met)acrílico, y:

50 A1. contiene dos o más, por ejemplo, de 2 a 6, o de 2 a 4, tal como 2 ó 3 ó 4 grupos éster de (met)acrilato por monómero, y

55 B1. tiene un PM (peso molecular, expresado en unidades de masa) que, una vez dividido entre el número de grupos éster de (met)acrilato, da un valor superior a aproximadamente 85, por ejemplo, superior a aproximadamente 90, e inferior a aproximadamente 135, tal como inferior a aproximadamente 121.

Preferiblemente, el compuesto (II) es un di o poliéster alquílico  $C_2-C_{24}$  de ácido metacrílico.

60 Di o poliésteres adecuados son los que resultan de la esterificación de ácido metacrílico con alcoholes  $C_2-C_{24}$ , tal como  $C_2-C_{12}$ , polihidroxilados lineales o ramificados, o polietilenglicoles  $C_2-C_{24}$ , tal como  $C_2-C_{12}$ . Alcoholes polihidroxilados adecuados pueden ser los que tienen un peso molecular promedio en número de hasta aproximadamente 6000. Polietilenglicoles adecuados pueden ser los que tienen un peso molecular promedio en número de hasta aproximadamente 7500. Los alcoholes polihidroxilados son, ventajosamente, dioles. Los polietilenglicoles son, ventajosamente, di, tri o tetraetilenglicoles.

65 Ejemplos de compuesto (II) son dimetacrilato de 1,4-butilenglicol (peso molecular, PM, de aproximadamente 226) dimetacrilato de 1,3-butilenglicol (PM de aproximadamente 226); trimetacrilato de pentaeritritol (PM de

aproximadamente 340); trimetacrilato de glicerol (PM de aproximadamente 296); dimetacrilato de 1,2-propilenglicol (PM de aproximadamente 212), dimetacrilato de 1,3-propilenglicol (PM de aproximadamente 212), dimetacrilato de etilenglicol (PM de aproximadamente 198), dimetacrilato de dietilenglicol (PM de aproximadamente 242); dimetacrilato de glicerol (PM de aproximadamente 228); dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (PM de aproximadamente 226), trimetacrilato de trimetilolpropano (PM de aproximadamente 338); tetrametacrilato de pentaeritritol etoxilado (PM de aproximadamente 585), y mezclas de los mismos. Ejemplos preferidos son dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol y mezclas de los mismos, tales como dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol y mezclas de los mismos.

El compuesto (II) puede incluir al menos dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de dietilenglicol, tal como al menos dimetacrilato de 1,4-butilenglicol y/o dimetacrilato de etilenglicol y/o dimetacrilato de 1,3-propilenglicol. Por ejemplo, el monómero (II) puede incluir al menos, o consistir en, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol. Por ejemplo, el monómero (II) puede incluir al menos, o consistir en, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol. Por ejemplo, el monómero (II) puede incluir los agentes de reticulación anteriores en una cantidad de al menos el 10%, tal como al menos el 20%, por ejemplo al menos el 30%, tal como al menos el 40%, o al menos el 50%, o al menos el 60%, o al menos el 70%, tal como al menos el 80%, por ejemplo al menos el 90% en peso con respecto al peso combinado del compuesto (II) en la mezcla.

En una realización, el compuesto (II) satisface las condiciones A1 y B1 mencionadas anteriormente con la condición de que se excluyan uno o más de dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de dietilenglicol.

El compuesto (II) puede estar presente a entre el 30 y el 60%, o entre el 35 y el 60%, o entre el 40 y el 55% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II).

En una realización, la dispersión acuosa incluye una mezcla tal como se define en el presente documento en la que la mezcla incluye menos del 15% en peso con respecto al peso de la mezcla de monómeros (I) y (II) que tiene una solubilidad en agua a 20°C superior a 20 g/100 ml e inferior al 60% en peso con respecto al peso de la mezcla de monómeros (I) y (II) que tiene una solubilidad en agua a 20°C superior a 20 g/100 ml. La solubilidad en agua para un monómero dado se mide a un pH al que ese monómero es neutro (para evitar el efecto de aumento de la ionización sobre la solubilidad en agua). Por ejemplo, neutro significa un pH al que el monómero dado no está ionizado o está ionizado en una cantidad inferior al 20% en moles cuando se mide en agua desionizada a 20°C.

La mezcla de monómeros puede incluir, tal como consistir en:

- entre el 30 y el 60%, tal como entre el 35 y el 60% del compuesto (I), y

- entre el 20 y el 70%, tal como entre el 35 y el 60% del compuesto (II)

con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II).

Por ejemplo, la cubierta comprende, en forma polimerizada, una mezcla de monómeros que incluye, tal como que consiste en:

i) entre el 30% y el 60% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (I) que es una combinación de ácido metacrílico con metacrilato de metilo o etilo, y

ii) entre el 20% y el 70%, preferiblemente entre el 30% y el 60% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (II) que es un di o poliéster alquílico C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> de ácido metacrílico, tal como un monómero seleccionado de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, la cubierta comprende, en forma polimerizada, una mezcla de monómeros que incluye, preferiblemente que consiste en:

i) entre el 30% y el 70%, tal como entre el 30% y el 60% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (I) que es una combinación de:

ia) entre el 70% y el 100% en peso con respecto al peso de la combinación de metacrilato 2-hidroxietilo;

ib) entre el 0% y el 30% en peso con respecto al peso de la combinación de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> lineal o ramificado de ácido metacrílico tal como metacrilato metilo y/o etilo;

ic) entre el 0% y el 5% en peso con respecto al peso de la combinación de ácido metacrílico y/o cloruro de [3-

(metacriloilamino)propil]trimetilamonio; y

ii) entre el 20% y el 70%, tal como entre el 30% y el 60% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (II) que es un di o poliéster alquílico C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> de ácido metacrílico, tal como un monómero seleccionado de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol y mezclas de los mismos.

La mezcla de monómeros consiste en los compuestos (I) a (II) tal como se define en el presente documento, lo que significa que las cantidades combinadas de los compuestos (I) a (II) constituyen el 100% del peso de la mezcla.

La mezcla de monómeros está libre de monómeros monoetilénicamente insaturados distintos del compuesto (I) tal como se define en el presente documento.

La mezcla de monómeros está libre de monómeros polietilénicamente insaturados distintos del compuesto (II) tal como se define en el presente documento.

La mezcla de monómeros está libre de uno o más de:

- monómeros, tales como ácido acrílico, que contienen grupos ácido carboxílico (-COOH) y/o grupos amina primaria o secundaria, en forma o bien neutra o bien ionizada;

- monoésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido acrílico;

- poliésteres (por ejemplo, di, tri, tetra o pentaésteres) alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> de ácido acrílico (agentes de reticulación);

- monómeros que contienen un grupo anhídrido carboxílico (por ejemplo, un monómero que contiene anhídridos intermoleculares simétricos o asimétricos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono);

- monómeros que contienen grupo alquilenbis(met)acrilamida (por ejemplo, (alquilen C<sub>1-18</sub>)bis(met)acrilamidas no sustituidas en N,N' o (alquilen C<sub>1-18</sub>)bis(met)acrilamidas sustituidas en N,N' lineales o cíclicas en las que los sustituyentes se seleccionan de alquilo C<sub>1-8</sub>, hidroxialquilo C<sub>1-8</sub>, o polioxialquilen C<sub>1-4</sub> de 2 a 500 unidades de alquilen o los sustituyentes de alquilo junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos forman un anillo de 5 a 8 miembros).

La composición de perfume incluye, tal como consiste en, una fragancia, es decir, un material olfativamente activo (es decir, odorífero) que normalmente, pero no necesariamente, proporciona un olor agradable.

La composición de perfume dada a conocer en el presente documento también puede incluir un disolvente y/o un agente beneficioso aceptables para perfumería. Por ejemplo, con la condición de que se satisfaga la condición que define el peso de la fragancia con respecto al peso de la dispersión, la fragancia puede representar al menos el 40%, tal como al menos el 60%, por ejemplo al menos el 80%, tal como al menos el 90% en peso con respecto al peso de la composición de perfume, estando el resto representado por disolventes y/o agentes beneficiosos aceptables para perfumería tal como se define a continuación.

La fragancia puede consistir en una sola molécula, por lo general orgánica, o una mezcla de distintas moléculas. En adelante en el presente documento, estas moléculas también se denominarán "moléculas de perfumería". Las fragancias usadas habitualmente en el campo de la perfumería y adecuadas para los fines de la presente divulgación se describen más completamente en S. Arctander, *Perfume Flavors and Chemicals* 1969, Vols. I y II, Montclair, N.J y en *Allured's Flavor and Fragrance Materials* 2007 ISBN 978-1-93263326-9 publicado por Allured Publishing Corp. El término fragancia comprende fragancias tanto que se producen de manera natural como sintéticas conocidas para su uso en perfumes. Las moléculas de perfumería presentan, ventajosamente, una volatilidad/hidrofobia equilibradas para ser olfativamente perceptibles cuando las microcápsulas las liberan, pero también lo suficientemente insolubles en agua para emulsionarse durante la encapsulación.

La composición de perfume puede comprender al menos dos, tal como al menos cuatro, o al menos ocho fragancias distintas. Encapsular eficazmente altas cargas de mezclas de fragancias complejas es particularmente difícil debido a la diversidad química de estas mezclas. En efecto, las diferencias estructurales en las diversas moléculas de perfumería pueden provocar mayores dificultades para realizar una encapsulación eficaz y obtener dispersiones acuosas dotadas de una calidad adecuada.

Por ejemplo una fragancia puede comprender al menos dos moléculas de perfumería distintas cuya combinación no presenta una transición de fase de sólido-líquido a una temperatura comprendida entre -20°C y 120°C.

Una fragancia puede comprender una o más moléculas de perfumería distintas que tienen cada una un peso molecular superior a 100, preferiblemente superior a 125 e inferior a 325, preferiblemente inferior a 300, más

preferiblemente inferior a 275. Una fragancia puede comprender una o más moléculas de perfumería distintas que tienen cada una un punto de ebullición comprendido entre aproximadamente 80°C y 400°C, tal como entre aproximadamente 100°C y 350°C cuando se mide a 760 mmHg. Es preferible que las moléculas de perfumería tengan una solubilidad en agua inferior a 1,5 g/100 ml a 20°C. Por ejemplo, es posible que una fragancia según la presente divulgación contenga al menos el 80% en peso con respecto al peso de la fragancia de una molécula de perfumería tal como se definió anteriormente. Por ejemplo, al menos el 90% en peso con respecto al peso de todas las moléculas de perfumería presentes en la fragancia puede estar representado por una o más moléculas de perfumería que tienen una solubilidad en agua a 20°C comprendida entre 0,0005 g/100 ml, tal como 0,002 g/100 ml, y 1 g/100 ml.

Ejemplos de moléculas de perfumería son uno o más de:

(a) hidrocarburos, incluyendo 3-careno; alfa-pineno; beta-pineno; alfa-terpineno; gamma-terpineno; p-cimeno; canfeno; cariofileno, cedreno; farneseno; limoneno; longifoleno; mirceno; ocimeno; valenceno; (E,Z)-1,3,5-undecatrieno;

(b) alcoholes alifáticos, alicíclicos y alquilaromáticos, incluyendo hexanol; octanol; 3-octanol; 2,6-dimetilheptan-2-ol; 2,6-dimetilheptan-4-ol; 2-metilheptanol; 2-metiloctanol; (E)-3-hexenol; (E) y (Z)-3-hexenol; 1-octen-3-ol; (E,Z)-2,6-nonadienol; 3,7-dimetil-7-metoxioctan-2-ol; 9-decenol; 10-undecenol; 4-metil-3-decen-5-ol; borneol; citronelol; geraniol; etil-linalol; nerol; linalol; lavandulol; tetrahidrolinalol; tetrahydrogeraniol; dihidromircenol; tetrahydromircenol; 2,6-dimetil-3,5-octadien-2-ol; 3,7-dimetil-4,6-octadien-3-ol; mentol; isopulegol; alfa-terpineol; terpineol-4; mentan-8-ol; mentan-1-ol; mentan-7-ol; isoborneol; nopol; vetiverol; guaiol; alcohol bencilico; alcohol 1-feniletílico; alcohol 2-feniletílico; 3-fenilpropanol; 2-fenilpropanol; 2-fenoxietanol; 2,2-dimetil-3-fenilpropanol; 2,2-dimetil-3-(3-metilfenil)propanol; alcohol 1,1-dimetil-2-feniletílico; 1,1-dimetil-3-fenilpropanol; 1-etil-1-metil-3-fenilpropanol; 2-metil-5-fenilpentanol; 3-metil-5-fenilpentanol; 3-fenil-2-propen-1-ol; alcohol 4-metoxibencilico; 1-(4-isopropilfenil)etanol; alfa-3,3-trimetilciclohexilmetanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)butanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-pentan-2-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol; 4-terc-butilciclohexanol; 2-terc-butilciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol; 3-isocamfilciclohexanol; 2,6,9-trimetil-ZZ,Z5,E9-ciclododecatrien-1-ol; 2-isobutil-4-metiltetrahydro-2H-piran-4-ol; (1S,2R,5S,7R,8R)-2,6,6,8-tetrametiltriciclo[5.3.1.01,5]undecan-8-ol; y los correspondientes ésteres de formiato, acetato, propionato, isobutirato, butirato, isovalerato, pentanoato, hexanoato, crotonato, glicolato, 3-metil-2-butenato de los mismos;

(c) fenoles, fenil éteres y ésteres fenílicos, incluyendo: estragol; anetol; eugenol; eugenil metil éter; isoeugenol; isoeugenil metil éter; timol; carvacrol; difenil éter; beta-naftil metil éter; beta-naftil etil éter; beta-naftil isobutil éter; 1,4-dimetoxibenceno; acetato de eugenilo; 2-metoxi-4-metilfenol; 2-etoxi-5-(1-propenil)fenol; 2-metoxi-4-propilfenol; fenilacetato de p-cresilo;

(d) aldehídos alifáticos, cicloalifáticos, alquilol aromáticos y aromáticos, incluyendo hexanal; heptanal; octanal; nonanal; decanal; undecanal; dodecanal; tridecanal; 2-metiloctanal; 2-metilnonanal; (E)-2-hexenal; (Z)-4-heptenal; 2,6-dimetil-5-heptenal; 10-undecenal; (E)-4-decenal; 2-dodecenal; 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal; heptanal dietilacetato; 1,1-dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexeno; oxiacetaldehído de citronelilo; alfa-sinensal; beta-sinensal; 2,4-dimetil-3-ciclohexenocarbaldehído; 2-metil-4-(2,2,6-trimetil-ciclohexen-1-il)-2-butenal; 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexenocarbaldehído; 4-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexenocarbaldehído; geraniol; neral; citronelal; 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal; 7-metoxi-3,7-dimetiloctanal; 2,6,10-trimetil-9-undecenal; benzaldehído; fenilacetaldehído; 3-fenilpropanal; hidratopaldehído; 4-metilbenzaldehído; 4-metilfenilacetaldehído; 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal; 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal; 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal; 3-(4-terc-butilfenil)propanal; cinamalaldehído; alfa-butilcinamalaldehído; alfa-amilcinamalaldehído; alfa-hexilcinamalaldehído; 3-metil-5-fenilpentanal; 4-metoxibenzaldehído; vainillina; etil-vainillina; isobutirato de vainillina; 3,4-metilendioxibenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal; 2-metil-3-(4-metilendioxifenil)propanal; y los acetales de dimetil, dietil y propilenglicol de los mismos.

(e) cetonas alifáticas, alicíclicas y alquilaromáticas, incluyendo 2-heptanona; 2-octanona; 3-octanona; 2-nonanona; 5-metil-3-heptanona; 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona; mentona; isomentona; carvona; alcanfor; fenchona; alfa-ionona; beta-ionona; alfa-n-metilionona; beta-n-metilionona; alfa-isometilionona; beta-isometilionona; alfa-irona; alfa-damascona; beta-damascona; beta-damasconona; delta-damascona; gamma-damascona; 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona; 1,3,4,6,7,8a-hexahidro-1,1,5,5-tetrametil-2H-2,4a-metanonaftalen-8(5H)-ona; 1-(3,3-dimetilciclohexil)-4-penten-1-ona; 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; 2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenil metil cetona; metil-2,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrienil cetona; terc-butil-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il) cetona; acetofenona; 4-metilacetofenona; 4-metoxiacetofenona; 4-terc-butil-2,6-dimetilacetofenona; 4-fenil-2-butanona; 4-(4-hidroxifenil)-2-butanona; 1-(2-naftalenil)etanona; benzofenona; 1,1,2,3,3,6-hexametil-5-indanil metil cetona; 6-terc-butil-1,1-dimetil-4-indanil metil cetona; 1-[2,3-dihidro-1,1,2,6-tetrametil-3-(1-metiletil)-1H-5-indenil]etanona; 5',6',7',8'-tetrahidro-3',5',6',8',8'-hexametil-2-acetonaftona; 4-terc-butilciclohexanona; 2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentanona; 2-heptilciclopentanona; 2-pentilciclopentanona; 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-cis-2-penten-1-il-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-2-pentil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-4-ciclopentadecenona; 3-

metil-5-ciclopentadecenona; 3-metilciclopentadecanona; 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona; 4-terc-pentilciclohexanona; 5-ciclohexadecen-1-ona; 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona; 9-cicloheptadecen-1-ona; ciclopentadecanona; ciclohexadecanona;

5 (f) éteres cíclicos, cicloalifáticos y alquilaromáticos, incluyendo cineol; cedril metil éter; ciclododecil metil éter; (etoximetoxi)ciclododecano; epóxido de alfa-cedreno; 3a,6,6,9a-tetrametil-dodecahidronafto[2,1-b]furano; 3a-etil-6,6,9a-trimetildodecahidro-nafto[2,1-b]furano; 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno; óxido de rosa; 2-feniletíl metil éter; 2-feniletíl isoamil éter; 2-feniletíl 1-etoxietil éter; dimetil acetal de fenilacetaldehído; dietil acetal de fenilacetaldehído; dimetil acetal de hidratropaldehído; glicerol acetal de fenilacetaldehído; 2,4,6-trimetil-4-fenil-1,3-dioxano; 4,4a,5,9b-tetrahidroindeno[1,2-d]-m-dioxina; 4,4a,5,9b-tetrahidro-2,4-dimetilindeno[1,2-d]-m-dioxina;

(g) nitrilos alifáticos, incluyendo 2-nonenonitrilo; 2-tridecenonitrilo; 2,12-tridecenonitrilo; 3,7-dimetil-2,6-octadienonitrilo; 3,7-dimetil-6-octenonitrilo;

15 (h) ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, alquilaromáticos y aromáticos, incluyendo formiatos de (E) y (Z)-3-hexenilo; acetoacetato de etilo; acetato de isoamilo; acetato de hexilo; acetato de 3,5,5-trimetilhexilo; acetato de 3-metil-2-butenilo; acetato de (E)-2-hexenilo; acetato de (E) y (Z)-3-hexenilo; acetato de octilo; acetato de 3-octilo; acetato de 1-octen-3-ilo; butirato de etilo; butirato de butilo; butirato de isoamilo; butirato de hexilo; isobutirato de (E) y (Z)-3-hexenilo; crotonato de hexilo; isovalerato de etilo; 2-metilpentanoato de etilo; hexanoato de etilo; hexanoato de alilo; heptanoato de etilo; heptanoato de alilo; octanoato de etilo; (E,Z)-2,4-decadienoato de etilo; 2-octinoato de metilo; 2-noninoato de metilo; alil-2-isoamiloacetato; metil-3,7-dimetil-2,6-octadienoato; 3-ciclohexilpropionato de alilo; ciclohexiloxiacetato de alilo; dihidrojasmonato de metilo; jasmonato de metilo; 2-hexil-3-oxociclopentanocarboxilato de metilo; 2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexenocarboxilato de etilo; 2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexenocarboxilato de etilo; 2-metil-1,3-dioxolano-2-acetato de etilo; acetato de bencilo; propionato de bencilo; isobutirato de bencilo; isovalerato de bencilo; acetato de 2-feniletilo; propionato de 2-feniletilo; isobutirato de 2-feniletilo; isovalerato de 2-feniletilo; acetato de 1-feniletilo; acetato de alfa-triclorometilbencilo; acetato de alfa,alfa-dimetilfeniletilo; butirato de alfa,alfa-dimetilfeniletilo; acetato de cinamilo; isobutirato de 2-fenoxietilo; acetato de 4-metoxibencilo; benzoato de metilo; benzoato de etilo; benzoato de hexilo; benzoato de bencilo; fenilacetato de metilo; fenilacetato de etilo; fenilacetato de geranilo; fenilacetato de feniletilo; cinamato de metilo; cinamato de etilo; cinamato de bencilo; cinamato de feniletilo; cinamato de cinamilo; fenoxiacetato de alilo; salicilato de metilo; salicilato de isoamilo; salicilato de hexilo; salicilato de ciclohexilo; salicilato de cis-3-hexenilo; salicilato de bencilo; salicilato de feniletilo; 2,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metilo; 3-fenilglicidato de etilo; 3-metil-3-fenilglicidato de etilo;

(i) lactonas, incluyendo 1,4-octanolida; 3-metil-1,4-octanolida; 1,4-nonanolida; 1,4-decanolida; 8-decen-1,4-olida; 1,4-undecanolida; 1,4-dodecanolida; 1,5-decanolida; 1,5-dodecanolida; 1,15-pentadecanolida; cis y trans-11-pentadecen-1,15-olida; cis y trans-12-pentadecen-1,15-olida; 1,16-hexadecanolida; 9-hexadecen-1,16-olida; 10-oxa-1,16-hexadecanolida; 11-oxa-1,16-hexadecanolida; 12-oxa-1,16-hexadecanolida; 1,12-dodecanodioato de etileno; 1,13-tridecanodioato de etileno; cumarina; 2,3-dihidrocumarina; octahidrocumarina; y

(j) compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, incluyendo antranilato de metilo; N-metil-antranilato de metilo; bases de Schiff de antranilato de metilo con 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal; 2-metil-3-(4-terc-butilfenil)propanal o 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-carbaldehído; 6-isopropilquinolina; 6-isobutilquinolina; 6-sec-butilquinolina; indol; 2-metoxi-3-isopropilpirazina; 2-isobutil-3-metoxipirazina.

45 Es conveniente que las fragancias para su incorporación en una composición de perfume tal como se da a conocer en el presente documento se seleccionen de modo que la composición de perfume contenga menos del 25%, tal como menos del 15%, por ejemplo menos del 5% en peso de una molécula de perfumería seleccionada del grupo que consiste en limoneno (CAS: 5989-27-5), carvona (CAS: 99-49-0, 2244-16-8), safranato de etilo (CAS: 35044-57-6), mirceno (CAS: 123-35-3), mircenol (CAS: 543-39-5), acetato de mircenilo (CAS: 1118-39-4), eugenol (CAS: 97-53-0), acetato de eugenilo (CAS: 93-28-7), chavicol (CAS: 501-92-8), estragol (CAS: 140-67-0), anetol (CAS: 104-46-1), y mezclas de los mismos.

La composición de perfume también puede incluir un disolvente aceptable en perfumería. Convencionalmente se usan disolventes en la industria de fragancias para diluir componentes olfativamente potentes y para facilitar la manipulación de componentes sólidos disolviéndolos y manipulándolos como líquidos, o simplemente como diluyente para reducir el coste global de fragancia por unidad de peso. Por lo general, disolventes adecuados son disolventes inmiscibles en agua, por ejemplo disolventes que tienen una solubilidad en agua inferior a 10 g/l. Ejemplos de disolventes aceptables en perfumería son disolventes de hidrocarburos insolubles en agua (tales como la familia Isopar® de ExxonMobil), benzoato de bencilo, miristato de isopropilo, adipatos de dialquilo, ésteres de citrato (tales como citrato de acetilo y trietilo y citrato de acetilo y tributilo) y ftalato de dietilo. Si están presentes, los disolventes miscibles en agua (por ejemplo disolventes con una solubilidad en agua superior a 10 g/100 ml), tales como propilenglicol, dipropilenglicol y butilenglicoles deben dosificarse preferiblemente a un nivel tan bajo como fuera posible.

65 La composición de perfume también puede incluir agentes beneficiosos. Los agentes beneficiosos, por lo general, son materiales que pueden emulsionarse que tienen origen sintético o natural y que pueden sobrevivir al

almacenamiento para proporcionar un beneficio mediante el uso de un producto que contiene las microcápsulas, tales como productos para el hogar, cuidado personal o cosméticos. Ejemplos de agentes beneficiosos son:

- 5 - agentes que suprimen o reducen el mal olor y su percepción mediante adsorción del olor tal como ricinoleato de cinc,
- agentes que mejoran las propiedades fisicoquímicas de la microcápsula tales como octa-acetato de sacarosa o hexabutirato y di-acetato de sacarosa,
- 10 - agentes de gelificación tales como hidroxiácidos grasos o la gama de materiales Sylvaclear™ disponibles de Arizona Chemicals,
- agentes que proporcionan un efecto de calentamiento o enfriamiento tales como ciclohexano-carboxamida de N-etil-5-metil-2-(1-metiletilo); N-2,3-trimetil-2-isopropilbutamida; lactato de mentilo; (-)-mentoxipropano-1,2-diol,
- 15 - repelentes de insectos tales como etilbutilacetilaminopropionato; N,N-dietil-toluamida; ácido 1-piperidincarboxílico; éster 2-(2-hidroxietyl)-1-metilpropílico; p-mentano-3,8-diol,
- agentes antimicrobianos tales como el compuesto Triclosan™ que tiene un n.º CAS 3380-34-5, o los ésteres de parahidroxibenzoato de metilo, etilo, propilo y butilo,
- 20 - absorbentes de UV tales como metoxicinamato de octilo, butilmetoxidibenzoilmetano y bis-etilhexiloxifenolmetoxifeniltriazina.
- 25 La presente divulgación da a conocer un producto que comprende una dispersión acuosa tal como se definió anteriormente. El producto puede ser un producto de bienes de consumo no comestible, un limpiador para el hogar o un producto de lavado de ropa, un producto para el cuidado personal o un producto cosmético.
- 30 A menos que se indique lo contrario, no comestible significa no destinado a la ingesta por seres humanos o animales. Esto incluye productos no alimentarios que se pueden tragar de forma accidental durante el uso normal. De manera notable, dentro de la definición de productos no comestibles están incluidos productos para cuidado dental y bucal, tales como pastas dentífricas, enjuagues bucales y bálsamo para los labios que, aunque no están destinados a su ingesta, sin embargo pueden entrar de forma accidental en el tracto gastrointestinal.
- 35 Los expertos en la técnica conocen bien las formulaciones y componentes de productos líquidos para el hogar, lavado de ropa, cuidado personal y cosméticos en los que pueden usarse microcápsulas de la invención, y se puede hacer referencia a las siguientes obras:
- 40 - Formulating Detergents and Personal Care Products A guide to Product Development de L Ho Tan Tai, ISBN 1-893997-10-3 publicado por AOCS Press
- Volumen 67 de Surfactant Science Series Liquid Detergents ISBN 0-8247-9391-9 (Marcel Dekker Inc),
- 45 - Harry's Cosmeticology publicado por CHS Press, 8ª ed. 2000 ISBN 0820603724.
- 50 Los productos para el cuidado personal y cosméticos pueden incluir productos que se pueden aplicar a la piel, pelo y uñas ya sea como producto que se deja aplicado o para aclarar. Los productos para el cuidado personal y cosméticos incluyen polvos, cremas, emulsiones, lociones, geles y aceites para la piel (cara, manos, pies, etc.), bases teñidas (líquidos y pastas) y pañuelos impregnados con líquido; productos de maquillaje o desmaquilladores de la cara y los ojos; productos para el cuidado del cabello incluyendo tintes y decolorantes capilares; productos para ondulado, alisado, preparación y fijación del cabello; productos de afeitado incluyendo cremas, espumas, mousses y productos para depilación; productos para tomar el sol y productos para el bronceado sin sol; productos desodorantes y antitranspirantes.
- 55 Ventajosamente, un producto para el cuidado personal o cosmético se selecciona del grupo que consiste en un adyuvante del afeitado, un champú, un producto acondicionador del cabello, un producto para el cuidado de la piel que se deja aplicado, un producto de limpieza o de lavado de la piel (tal como producto de limpieza o lavado de la piel para aclarar), un pañuelo húmedo y un aerosol corporal, desodorante o antitranspirante.
- 60 Los adyuvantes del afeitado incluyen específicamente espumas, geles, cremas y barras (por ejemplo, se puede hacer referencia a los documentos US 7.069.658, US 6.944.952, US 6.594.904, US 6.182.365, US 6.185.822, US 6.298.558 y US 5.113.585).
- 65 Los champús y acondicionadores del cabello incluyen específicamente champús de dos en uno y champús formulados especialmente para cabello seco o graso o que contienen aditivos tales como agentes anticasca. Los acondicionadores del cabello pueden ser acondicionadores para aclarar o que se dejan en el cabello, también

incluyen tónicos capilares, decolorantes colorantes, productos de fijación y peinado. Por ejemplo, puede hacerse referencia a los documentos US 6.162.423, US 5.968.286, US 5.935.561, US 5.932.203, US 5.837.661, US 5.776.443, US 5.756.436, US 5.661.118, US 5.618.523.

5 Los productos para el cuidado de la piel que se dejan aplicados comprenden productos para lavado de la piel, toallitas húmedas, aerosoles corporales, desodorantes y antitranspirantes.

10 Los productos para el lavado de la piel incluyen específicamente jabones en barra para belleza e higiene, geles de ducha, jabones líquidos, lavados corporales, geles y pastas exfoliantes (por ejemplo, puede hacerse referencia a los documentos US3.697.644; US4.065.398; US 4.387.040).

15 Los pañuelos húmedos (toallitas) incluyen específicamente toallitas para limpieza de la piel, toallitas para bebés, toallitas desmaquilladoras y toallitas para refrescar la piel (por ejemplo, puede hacerse referencia a los documentos US4.775.582; WO02/07701; WO2007/069214 y WO95/16474).

Los aerosoles corporales, desodorantes y antitranspirantes incluyen específicamente barras, aplicadores de líquido en *roll-on* y aerosoles presurizados.

20 Ejemplos de limpiadores para el hogar y productos de lavado de ropa son:

- limpiadores de superficies duras tales como limpiadores para suelos, superficies de trabajo macizas, superficies con azulejos, lavado de vajilla a mano o a máquina y espejos y cristal,

25 - tratamientos de mobiliario blandos tales como limpiadores líquidos y productos para refrescar tales como agentes para tratamiento del olor tales como por ejemplo Febreze® (P&G),

30 - detergentes de lavado de ropa en polvo, pastillas y barras de detergente, detergentes líquidos de lavado de ropa que incluyen líquidos de uso ligero, líquidos de uso pesado, detergentes líquidos concentrados, líquidos de lavado de ropa no acuosos o poco acuosos y limpiadores más especializados para prendas de lana u oscuras,

- suavizantes de tejido y tratamientos para antes y después del lavado tales como láminas para la secadora, aguas para planchado y aditivos de lavado.

35 Ventajosamente, un producto de lavado de ropa se selecciona del grupo que consiste en un suavizante de tejido, un acondicionador de tejido y un detergente de lavado de ropa.

40 Los limpiadores para el hogar pueden estar en forma de limpiadores en crema, limpiadores líquidos isotrópicos, limpiadores en aerosol y toallitas de limpieza de superficies previamente humedecidas (por ejemplo, puede hacerse referencia a los documentos WO 91/08283, EP 743280, WO 96/34938, WO 01/23510, y WO 99/28428).

45 Los suavizantes y acondicionadores de tejidos incluyen específicamente tanto suavizantes líquidos de concentración activa diluidos convencionales (por ejemplo del 2% al 8% en peso de suavizante en el producto) como suavizantes líquidos de concentración activa concentrados (por ejemplo del 10% al 40% en peso de suavizante en el producto) al igual que acondicionadores de tejido que pueden contener componentes para proteger los colores o la forma y el aspecto de las prendas (por ejemplo, se puede hacer referencia a los documentos US 6.335.315, US 5.674.832, US 5.759.990, US 5.877.145, US 5.574.179).

50 Los detergentes de lavado de ropa, en particular detergentes líquidos de lavado de ropa, incluyen específicamente detergentes líquidos de uso ligero y detergentes líquidos de uso pesado que pueden ser líquidos polifásicos o líquidos isotrópicos estructurados y que pueden ser líquidos acuosos o no acuosos. Estos líquidos pueden estar en botellas o bolsitas de dosis unitarias y pueden contener opcionalmente agentes blanqueadores o enzimas (por ejemplo, puede hacerse referencia a los documentos US 5.929.022, US 5.916.862, US 5.731.278, US 5.470.507, US 5.466.802, US 5.460.752, y US 5.458.810).

55 Los productos dados a conocer en el presente documento pueden contener agua y/o material tensioactivo ya sea como un emulsionante, si el producto es una emulsión, o como un material activo detergente si el producto tiene algún tipo de función de limpieza. En determinadas realizaciones, la concentración del material tensioactivo en el producto estará dentro del intervalo del 0,1-60% en peso; habitualmente, el nivel de material tensioactivo será del 50% en peso o inferior; para la mayoría de los productos, el nivel de material tensioactivo será del 30% en peso o inferior. Por otro lado, el nivel de material tensioactivo será habitualmente de al menos el 0,1% en peso, preferentemente superior al 1,0% y más preferentemente superior al 3,0% en peso. Determinadas formulaciones de productos son sensibles al agua (por ejemplo, formulaciones antitranspirantes, desodorantes, líquidos no acuosos envasados en películas de poli(alcohol vinílico) solubles en agua), y para estas aplicaciones puede ser deseable secar por pulverización las microcápsulas para eliminar el agua, antes de incorporar las microcápsulas en la formulación del producto. Para productos que tienen una función de limpieza es probable que el nivel del material tensioactivo sea más elevado, por lo general superior al 10% en peso y preferentemente superior al 15% en peso.



Todos los porcentajes se expresan en peso con respecto al peso del producto.

Ejemplos de productos que se dejan aplicados que contienen emulsionantes son: lociones para las manos y el cuerpo, lociones desmaquilladoras, cremas para la piel, productos de protección solar y productos de bronceado sin sol y aerosoles ambientadores domésticos. También se incluyen artículos de fabricación impregnados con líquidos, por ejemplo almohadillas o toallitas impregnadas con lociones de maquillaje o desmaquilladoras, o para aplicar compuestos de protección solar o agentes de bronceado sin sol, para limpieza personal por ejemplo como papel higiénico húmedo o toallitas para bebés.

Ejemplos de productos de limpieza personal que contienen detergentes son: champús, lavados corporales, jabones líquidos. Algunos productos de limpieza se pueden considerar productos que se dejan aplicados aunque se usen para limpieza si no hay un aclarado o acción de limpieza adicional después de su uso. Las toallitas para bebés son un ejemplo, aunque se usan para limpiar, el líquido depositado sobre la piel no se elimina mediante aclarado.

Las composiciones cosméticas, de artículos de tocador y de cuidado personal sin aclarado descritas en el presente documento pueden contener diversos emulsionantes que son útiles para emulsionar los diversos componentes de los productos. Los emulsionantes adecuados pueden incluir cualquiera de una amplia variedad de materiales tensoactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos y zwitteriónicos como se da a conocer en publicaciones tales como McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, edición norteamericana (1986), publicado por Allured Publishing Corporation y en las siguientes patentes: U.S. 5.011.681; U.S. 4.421.769; y U.S. 3.755.560.

La evidencia experimental muestra que la composición de ciertos productos tales como lociones de fijación, aguas de colonia, aerosoles de pulverización corporal, espumas para el cabello, que contienen alcoholes de cadena corta de hidrocarburo puede anular el beneficio proporcionado por las microcápsulas dadas a conocer en el presente documento. Por lo tanto, es preferible que los productos no contengan cantidades significativas (por ejemplo superior al 2,5% o superior al 5%, tal como superior al 10%, o superior al 20% o superior al 50% o superior al 70% en peso con respecto al peso del producto) de alcoholes de cadena corta de hidrocarburo tales como alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> a linfáticos (por ejemplo etanol o isopropanol). Sin desear limitarse a ninguna teoría, se cree que los alcoholes de cadena corta de hidrocarburo pueden afectar a la integridad de la microcápsula facilitando de este modo la fuga del contenido de perfume.

La cantidad de microcápsulas en productos líquidos para el hogar, lavado de ropa, cuidado personal y cosméticos puede variar dependiendo de varios aspectos tales como la concentración deseada de microcápsulas, la proporción de fragancia dentro de la microcápsula y la cantidad de fragancia necesaria para crear el efecto olfativo deseado. Después de eliminar todos los componentes líquidos de un producto determinado (es decir, medido como peso seco) la pluralidad de microcápsulas pueden estar presentes a desde el 0,01 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,05% hasta el 2,5% en peso, más preferentemente desde el 0,1 hasta el 1,25% en peso con respecto al peso del producto. La pluralidad de microcápsulas puede incorporarse en los productos mediante cualquier medio convencional, habitualmente en forma de dispersión añadida en una etapa adecuada en el procedimiento de preparación del producto, pero habitualmente después de cualquier etapa de mezclado de alto cizallamiento. Si es líquido a temperatura ambiente, es preferible que el producto en el que se van a añadir las microcápsulas tenga una viscosidad superior a 20 MPas, por ejemplo superior a 100, o superior a 1.000, o incluso superior a 10.000 MPas, cuando se mide a una velocidad de husillo baja (por ejemplo 10 rpm). De forma conveniente, el producto muestra reología pseudoplástica. Si es necesario, puede ajustarse la viscosidad mediante la adición de agentes modificadores de la viscosidad convencionales. Se comentan agentes adecuados, así como equipos y condiciones para medir la viscosidad de un producto, en Rheology Modifiers Handbook Practical Uses and Applications de M R Rosen y D Braun publicado por William Andrew Publishing en 2000 con ISBN 978-0-8155-1441-1.

Pueden prepararse microcápsulas usando una serie de métodos convencionales conocidos tales como coacervación, polimerización interfacial, polimerización por radicales libres o policondensación. Estas técnicas se conocen bien, véanse, por ejemplo, los documentos US3516941, US4520142, US4528226, US4681806, US4145184; GB-A-2073132; WO99/17871; y MICROENCAPSULATION Methods and Industrial Applications editado por Benita y Simon (Marcel Dekker, Inc. 1996).

Ventajosamente, la dispersión acuosa dada a conocer en el presente documento puede prepararse mediante polimerización por radicales libres (por ejemplo, polimerización por radicales libres en suspensión). Por consiguiente, la presente divulgación da a conocer un procedimiento de polimerización por radicales libres para la preparación de una dispersión acuosa que incluye una pluralidad de microcápsulas tal como se definió anteriormente, incluyendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

a) proporcionar una emulsión de aceite en agua que tiene una fase oleosa y una fase acuosa, pudiéndose obtener dicha emulsión mezclando:

- o partículas coloidales sólidas que tienen un tamaño de partícula primaria promedio comprendido entre 5 nm y 1 µm tal como se definió anteriormente,

- o un iniciador de polimerización,
- o una composición de perfume que incluye una fragancia,
- 5 o un emulsionante, y
- o una mezcla de monómeros, tal como se definió anteriormente,

b) desencadenar la polimerización dentro de la emulsión obtenida en la etapa a),

10 c) dejar que la polimerización se propague obteniendo de ese modo microcápsulas.

en el que la fragancia representa entre el 20% y el 70% en peso del peso de la emulsión.

15 Preferiblemente, la fragancia representa entre el 20% y el 45% en peso del peso de la emulsión. Pueden usarse cantidades mayores, tales como hasta el 70% en peso, para compensar la posible dilución provocada por la adición de componentes de procedimiento opcionales, tales como adiciones opcionales de monómeros en el transcurso del procedimiento, tal como se da a conocer a continuación.

20 De manera similar, la cantidad global de determinados componentes (por ejemplo, coloides tales como PVA) puede dividirse y añadirse en diferentes etapas durante el procedimiento. Si estos componentes son, por ejemplo, componentes solubles en agua, el agua adicional que se introduce en el entorno de reacción puede determinar un efecto diluyente.

25 La cantidad de fragancia del 20%-45% calculada en peso con respecto al peso de la dispersión puede medirse convenientemente en cualquier punto a lo largo de la etapa de procedimiento c) de dejar que la polimerización se propague, obteniendo de ese modo microcápsulas. Por ejemplo, puede medirse exactamente al final de la etapa c) o hacia el final de la polimerización. En efecto, puede ser deseable añadir/retirar un poco de agua a/de la dispersión final exactamente al final de la etapa c) de modo que la concentración de la fragancia en la dispersión puede parecer inferior/superior al intervalo reivindicado.

30 En una realización, el procedimiento no incluye ninguna etapa de concentración tras la polimerización que vaya a realizarse en la dispersión. En efecto, la dispersión dada a conocer en el presente documento ya contiene una carga de fragancia que la hace adecuada para su incorporación directa en productos finales.

35 Las etapas a) a c) pueden realizarse en el orden en el que se presentan.

En un aspecto, la presente divulgación da a conocer una dispersión acuosa que incluye una microcápsula y que puede obtenerse mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres tal como se definió anteriormente.

40 La polimerización puede ser una polimerización por radicales convencional o polimerización viva por radicales. Tales procedimientos de polimerización por radicales los conocen los expertos en la técnica y se describen adicionalmente, por ejemplo, en Moad, Graeme; Solomon, David H.; *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2ª ed.; Elsevier, 2006. Puede encontrarse una discusión sobre polimerización viva por radicales, por ejemplo, en Braunecker, Wade A.; Matyjaszewski, Krzysztof; "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives"; *Progress in Polymer Science* 2007, volumen 32, número 1, páginas 93-146.

45 Los monómeros de la mezcla son como se definieron anteriormente. Se pesan y se mezclan con el fin de obtener una mezcla de monómeros tal como se definió anteriormente. Entonces, se usa esta mezcla en la preparación de la emulsión de aceite en agua.

50 Puede prepararse una emulsión de aceite en agua (etapa a)) mezclando y disolviendo los componentes solubles en aceite en una disolución homogénea a la vez que se mezclan y se disuelven por separado los componentes solubles en agua en una disolución homogénea. Normalmente se añaden las partículas coloidales sólidas a la disolución acuosa. Puede obtenerse una emulsión mezclando, por ejemplo, con una mezcladora de alto cizallamiento y durante un período de tiempo suficiente, las dos disoluciones para crear una emulsión estable de un tamaño de partícula deseado. Al mismo tiempo, la emulsión puede purgarse con nitrógeno u otro gas inerte. Una vez que se ha retirado el aire, puede inducirse la polimerización con calor (etapa b)) elevando la temperatura. La temperatura exacta y la tasa de aumento de temperatura están determinadas por el iniciador o la combinación de iniciadores que va a usarse. Normalmente, las temperaturas de polimerización están entre 40°C y 90°C. La tasa de polimerización puede controlarse de una manera conocida mediante la elección apropiada de la temperatura y la cantidad de iniciador de polimerización para los monómeros y el iniciador particulares en un experimento. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de polimerización, la polimerización continúa (etapa c)) durante un periodo adicional, por ejemplo de 2 a 6 horas, con el fin de completar la reacción de los monómeros.

65 Puede añadirse un iniciador adicional más adelante en la polimerización para reducir el nivel de monómeros

residuales. Pueden añadirse monómeros durante el transcurso de la reacción para controlar la dosificación. Pueden añadirse sales, por ejemplo, para tamponar el pH.

5 La emulsión incluye un iniciador de polimerización. Pueden generarse radicales mediante descomposición térmica de compuestos tales como compuestos peroxi y azo, o mediante fotólisis con radiación UV o mediante reacciones redox. Iniciadores adecuados pueden ser solubles en la fase oleosa y/o la fase acuosa de la emulsión. Por ejemplo, un iniciador puede ser:

10 - un iniciador de polimerización térmica, y/o

- un iniciador de fotopolimerización, y/o

- un iniciador redox que incluye un par de reductor/oxidante de generación de radicales.

15 Pueden estar presentes iniciadores de polimerización térmica en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 5% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla.

Ejemplos de iniciador de polimerización térmica son:

20 peróxido de dilauroilo,

peróxido de benzoilo,

25  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutironitrilo,

2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo),

2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo,

30 1,1'-azo-bis-1-ciclohexanonitrilo,

peróxido de di-terc-butilo (CAS: 75-91-2),

persulfato de potasio,

35 persulfato de amonio,

ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico),

40 diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano],

diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida),

45 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano],

2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida], y

mezclas de los mismos.

50 Pueden estar presentes iniciadores de fotopolimerización en una cantidad comprendida entre el 0,5% y el 5% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) y (II) en la mezcla.

Ejemplos de iniciador de fotopolimerización son:

55 alfa-hidroxi-cetonas,

alfa-amino-cetonas,

compuestos de alfa y beta-naftil-carbonilo,

60 éteres de benzoína, tales como metil éteres de benzoína,

benzofenona,

65 acetofenona,

benzaldehído,

xantona,

5 9,10-antraquinona,

1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (Irgacure™ 184), y

mezclas de los mismos.

10 Un iniciador redox incluye un par de reductor/oxidante de generación de radicales. En el par  
- el oxidante puede estar presente en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 3,0%, como entre el 0,02% y el 1,0%, o entre el 0,05% y el 0,5% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) y (II) de la mezcla, y/o

15 - el reductor puede estar presente en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 3,0%, como entre el 0,01% y el 0,5%, o entre el 0,025% y el 0,25% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) y (II) de la mezcla.

20 Ejemplos de oxidante para el par redox son:

25 - sales de ácido peroxodisulfúrico, tales como monopersulfato de sodio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio,

- hidroperóxido de cumeno,

- hidroperóxido de terc-butilo,

30 - peróxido de di-terc-amilo,

- peroxibenzoato de terc-butilo,

35 - hidroperóxido de t-amilo,

- peróxido de hidrógeno, y

- mezclas de los mismos.

40 Ejemplos de reductor para el par redox son:

- sulfito de sodio,

45 - metabisulfito de sodio,

- formaldehído-sulfoxilato de sodio,

- ácido ascórbico,

50 - ditionita de sodio, y

- mezclas de los mismos.

55 La emulsión incluye un emulsionante. El emulsionante incluye un coloide protector y puede incluir además un surfactante. Los coloides protectores y surfactantes se usan convencionalmente en la polimerización en emulsión y en la polimerización en suspensión para estabilizar las emulsiones de aceite en agua creadas mediante agitación mecánica mientras se produce la polimerización.

60 Un coloide protector adecuado tiene un peso molecular promedio comprendido entre 500 y 1.000.000 g/mol, por ejemplo entre 1.000 y 500.000 g/mol.

Ejemplos de coloide protector son:

65 - derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa y metilcelulosa,

- polivinilpirrolidona,

- copolímeros de N-vinilpirrolidona,
  - poli(alcoholes vinílicos) que pueden obtenerse mediante hidrólisis completa o parcial de poli(acetatos de vinilo),
  - poli(ácido acrílico) y/o poli(ácido metacrílico),
  - copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico,
  - coloides iónicos tales como polímeros solubles en agua que contienen grupo ácido sulfónico (por ejemplo, ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos y ácidos estireno-sulfónicos), y
  - mezclas de los mismos.
- 15 Ventajosamente, el coloide protector es un coloide protector soluble en agua. Preferiblemente, esto significa que el coloide tiene una solubilidad en agua de al menos 5 g/l a 20°C.
- Ventajosamente, el coloide protector incluye al menos poli(alcohol vinílico) (PVA), tal como un PVA que puede obtenerse mediante hidrólisis completa o parcial de poli(acetatos de vinilo).
- 20 El coloide protector puede estar presente en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 10% en peso con respecto al peso de la fase acuosa de la emulsión de aceite en agua.
- 25 La etapa b) conlleva inducir la descomposición del iniciador de polimerización. La polimerización puede iniciarse o bien en la fase oleosa (polimerización en suspensión) o bien en la fase acuosa (polimerización en emulsión) de la emulsión dependiendo de la elección del/de los iniciador(es). También es posible iniciar la polimerización en las dos fases por separado mediante la elección adecuada del iniciador y las condiciones. La etapa b) puede comprender:
- someter la emulsión de aceite en agua a calor, y/o
  - someter la emulsión de aceite en agua a luz UV, y/o
  - desencadenar una reacción redox dentro de la emulsión de aceite en agua.
- 35 Las microcápsulas de la invención también pueden comprender en su superficie (por ejemplo, injertarse en su superficie) adyuvantes de deposición, es decir, adyuvantes que tienen como objetivo optimizar la deposición de la microcápsula sobre el sustrato pretendido (algunos ejemplos de sustratos son pelo, piel y tejidos tales como algodón). Se dan a conocer ejemplos y uso de adyuvantes de deposición en microcápsulas, por ejemplo, en los documentos EP 21558474, EP 1572767, EP 2188364 y EP 1019478.
- 40 El adyuvante de deposición puede estar presente en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 10% en peso con respecto al peso seco de una microcápsula.
- 45 El adyuvante de deposición puede ser un adyuvante de deposición polimérico. Ejemplos pueden ser polímeros sintéticos o naturales o combinaciones de los mismos (por ejemplo, mediante modificación química parcial de polímeros naturales).
- 50 El adyuvante de deposición puede ser un péptido, una proteína o un derivado químico de los mismos, proporcionando una unión a los sustratos pretendidos. Por ejemplo, las celulasas se unen al algodón mientras que las proteasas se unen a la lana, seda o pelo.
- 55 El adyuvante de deposición puede ser un polisacárido o un derivado químico del mismo. El polisacárido tiene preferentemente una estructura principal con enlaces [beta]-1,4. Ejemplos de polisacáridos son celulosa, un derivado de celulosa, u otro polisacárido con enlaces [beta]-1,4 que se una a celulosa, tal como polimanano, poliglucano, poliglucomanano, polixiloglucano y poligalactomanano o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el polisacárido se selecciona del grupo que consiste en polixiloglucano y poligalactomanano. Se seleccionan polisacáridos altamente preferidos de goma de algarrobo, goma de tamarindo, xiloglucano, goma guar no iónica, almidón catiónico y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el adyuvante de deposición es goma de algarrobo, o derivados químicos de la misma.
- 60 En una realización, el procedimiento dado a conocer en el presente documento puede incluir una etapa d) que va a realizarse después de la etapa c) y que incluye unir un adyuvante de deposición a las microcápsulas en la pluralidad de microcápsulas. El adyuvante de deposición puede adsorberse a la cubierta de microcápsula o unirse física y/o químicamente a la cubierta de microcápsula. La adsorción (es decir, unión física) del adyuvante de deposición a la cubierta de microcápsula ya formada puede basarse en la formación de enlaces de hidrógeno, atracción de Van Der Waals o electrostática entre el adyuvante de deposición y la microcápsula. Por tanto, el adyuvante de deposición es externo a la micropartícula y no está, en ninguna medida significativa, dentro de la cubierta y/o dentro del núcleo de
- 65

microcápsula.

Alternativamente, un adyuvante de deposición puede formar parte de la emulsión proporcionada en la etapa a). En este caso, el adyuvante de deposición será una parte integral de la cubierta de microcápsula. Esta situación se conoce como "entrelazamiento". Por entrelazamiento, tal como se usa en el presente documento, quiere decirse que el adyuvante de deposición está parcialmente enterrado dentro del interior de la microcápsula. Esto se obtiene mediante la adición del adyuvante de deposición a la emulsión por ejemplo antes de que se desencadene la polimerización. Dejando que la polimerización se propague, parte del adyuvante de deposición permanece atrapado y unido en el polímero que se extiende, que formará la cubierta de microcápsula mientras que el resto está libre para extenderse en la fase acuosa de la emulsión. De esta manera, el adyuvante de deposición sólo está parcialmente expuesto en la superficie de la microcápsula.

Realizaciones y ventajas adicionales de la presente invención resultarán evidentes para un lector experto a la vista de los ejemplos proporcionados a continuación.

Se dan a conocer dos alternativas para el procedimiento de preparación general. La alternativa 1 se sigue para mezclas de monómeros que no comprenden monómeros con grupos hidroxilo o monómeros que no se solubilizan en la fragancia. La alternativa 2 se sigue para mezclas de monómeros que comprenden monómeros con grupos hidroxilo y/o monómeros que no se solubilizan en la fragancia. Por "solubilizado en la fragancia", quiere decirse que la cantidad de monómero considerada está completamente solubilizada en la fragancia, formando una fase monofásica, homogénea y transparente.

#### Procedimiento de preparación general (alternativa 1)

Se preparó por adelantado una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% disolviendo poli(alcohol vinílico), hidrolizado hasta el 87-89%,  $M_w = 85000-124000$  g/mol en agua. Se preparó una fase oleosa mezclando en primer lugar la fragancia y los monómeros para obtener una fase monofásica, homogénea y transparente. A continuación, se añadió el iniciador de polimerización y se agitó la mezcla hasta disolución completa del iniciador de polimerización. Se preparó por separado una dispersión de sílice en agua agitando durante 5 min la sílice Aerosil R816 y el agua con un pH entre 6,5 y 8,5. La dispersión acuosa contenía bicarbonato de sodio 100 mg/l (hasta tener un pH aproximadamente en el intervalo de 6,5 a 8,5). Se agitaron la fase oleosa y la dispersión de sílice en agua en conjunto a 7000 rpm durante 2 min usando una mezcladora de alto cizallamiento (Ystral X 10/20 E3-1050 W equipada con un cabezal Dispermix de 40/54 mm de diámetro). Se determinaron la partícula media y el índice de expansión de la emulsión resultante según el método de medición de tamaño de partícula de cápsula dado a conocer a continuación. Se colocó la emulsión en un reactor discontinuo equipado con un condensador, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un agitador de ancla. Se añadió una cantidad conocida de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% para obtener una concentración en peso total de poli(alcohol vinílico) en la fase acuosa del 2% y se agitó la mezcla durante 10 min. Durante todo el procedimiento, se agitó la mezcla a 250 rpm y se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla para retirar oxígeno. En primer lugar se fija la temperatura a una temperatura T1 durante 30 min y a continuación se aumenta la temperatura hasta la temperatura T2 dentro del plazo de una hora. Se mantiene la mezcla a esta temperatura T2 durante 3 horas. Por último, se enfrió la dispersión de microcápsulas resultante hasta temperatura ambiente dentro del plazo de 1 hora. Se determinaron la partícula media y el índice de expansión de la dispersión de microcápsulas resultante según el método de medición de tamaño de partícula de cápsula dado a conocer a continuación.

#### Procedimiento de preparación general (variante 2)

Se preparó por adelantado una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% disolviendo poli(alcohol vinílico), hidrolizado hasta el 87-89%,  $M_w = 85000-124000$  g/mol en agua. Se preparó una fase oleosa mezclando la fragancia y los monómeros que son solubles en la fragancia excepto el monómero con grupos hidroxilo. Se obtuvo una fase monofásica, homogénea y transparente. A continuación, se añadió el iniciador de polimerización y se agitó la mezcla hasta disolución completa del iniciador de polimerización. Se agitó esta mezcla hasta disolución completa del iniciador de polimerización. La dispersión acuosa contenía bicarbonato de sodio 100 mg/l (hasta tener un pH aproximadamente en el intervalo de 6,5 a 8,5). En agua, se introdujeron en el siguiente orden: los monómeros con grupos hidroxilo y/o los monómeros neutros que no son solubles en la fragancia, una disolución de cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio al 1% (MAPTAC, CAS 51410-72-1) en agua y la sílice Aerosil® 200. El peso de la disolución de MAPTAC al 1% en agua representa entre el 0,5% y el 100% del peso de sílice. Se agitó la dispersión durante 30 min. El intervalo de pH de la dispersión acuosa estaba dentro de un pH de 6,5 a 8,5. Se agitaron la fase oleosa y la dispersión de sílice en agua en conjunto a 7000 rpm durante 2 min usando una mezcladora de alto cizallamiento (Ystral X 10/20 E3-1050 W equipada con un cabezal Dispermix de 40/54 mm de diámetro). Se determinaron la partícula media y el índice de expansión de la emulsión resultante de acuerdo con el método de medición de tamaño de partícula de cápsula dado a conocer a continuación. Se colocó la emulsión en un reactor discontinuo equipado con un condensador, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un agitador de ancla. Se añadió una cantidad conocida de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% para obtener una concentración en peso total de poli(alcohol vinílico) en la fase acuosa del 2,6% y se agitó la mezcla durante 10 min. Si estaban presentes, en esta etapa se pueden añadir monómeros ionizados (que no son solubles en la fragancia).

Durante todo el procedimiento, se agitó la mezcla a 250 rpm y se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla para retirar oxígeno. En primer lugar se fija la temperatura a una temperatura T1 durante 30 min y a continuación se aumenta la temperatura hasta la temperatura T2 dentro del plazo de una hora. Se mantiene la mezcla a esta temperatura T2 durante 3 horas. Por último, se enfrió la dispersión de microcápsulas resultante hasta temperatura ambiente dentro del plazo de 1 hora. Se determinaron la partícula media y el índice de expansión de la dispersión de microcápsulas resultante según el método de medición de tamaño de partícula de cápsula dado a conocer a continuación.

#### Medición de tamaño de partícula de cápsula

Se midieron la mediana del diámetro de volumen y la extensión con un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción/dispersión de láser (nombre comercial: LA-950V2, fabricado por Horiba, Ltd.). El dispersante era agua a 18 MΩ. Se vertieron varias gotitas de la emulsión o la dispersión de cápsulas en la unidad de celda de flujo hasta que se consiguió un nivel aceptable de oscurecimiento de la luz láser y a continuación se realizaron inmediatamente mediciones por triplicado. Para el cálculo de la medición de tamaño de partícula, se establecieron los índices de refracción a 1,33 (para el dispersante de agua), 1,47 (para las fragancias y cápsulas de polimetacrilato). Se midió la mediana del diámetro de cápsula como un tamaño de partícula con una frecuencia del 50% (mediana del tamaño) en una base volumétrica.

El valor de expansión es una indicación de la dispersión estadística del tamaño de microcápsula. En el presente documento, se calcula según la siguiente fórmula:

$$\text{Expansión} = \frac{D(v; 0,9) - D(v; 0,1)}{D(v; 0,5)}$$

en la que D(v; 0,9) es el tamaño de partícula para el 90% de las microcápsulas en volumen, D(v; 0,1) es el tamaño de partícula para el 10% de las microcápsulas en volumen y D(v; 0,5) es la mediana del tamaño de microcápsulas en volumen tal como se definió anteriormente.

El valor de razón de expansión es la razón entre el valor de expansión de la dispersión acuosa y el valor de expansión de la emulsión inicial (aceite en agua). En el presente documento, se calcula según la siguiente fórmula:

$$\text{Razón de expansión} = \frac{\text{Expansión cápsula}}{\text{Expansión emulsión}}$$

en la que la expansión cápsula es la expansión, tal como se definió anteriormente, de la dispersión acuosa de microcápsulas y la expansión emulsión es la expansión, tal como se definió anteriormente, de la emulsión inicial.

Dado que el tamaño de partícula puede ser superior a 10 μm, el análisis de los resultados mediante la aproximación de Fraunhofer (partículas opacas, reglas ópticas geométricas) también es relevante y conduce a una determinación del tamaño válida. En este caso, el índice de refracción no es necesario.

<i>Composición de la fragancia n.º 1</i>	<i>(% en peso):</i>
Acetato de isobornilo (n.º CAS 125-12-2):	25
Goma de alcanfor en polvo sintética (n.º CAS 464-49-3):	15
Lilial (n.º CAS 80-54-6):	15
Eucaliptol (n.º CAS 470-82-6):	8
2-Metilpentanoato de etilo (n.º CAS 39255-32-8)	6
Cedrol (n.º CAS 77-53-2):	6
Heptoato de alilo (n.º CAS 142-19-8):	5
Acetato de estiralilo (n.º CAS 93-92-5):	5
2-Metilundecanal (n.º CAS 110-41-8):	5
Verdox (n.º CAS 88-41-5)	5
Cumarina (n.º CAS 91-64-5):	3
Delta-damascona (n.º CAS 57378-68-4):	2

#### Ejemplo 1: Síntesis de las cápsulas según la invención

Se siguió el procedimiento de preparación general para preparar las muestras de microcápsulas 1 y 2. Se preparó por adelantado una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% disolviendo poli(alcohol vinílico), hidrolizado al 87-89%, M<sub>w</sub>= 85000-124000 g/mol en agua. Se preparó una fase oleosa mezclando 1,23 g de peróxido de benzoilo, al 75% en agua; 21,8 g de ácido metacrílico; 8,7 g de metacrilato de metilo; 24,0 g de dimetacrilato de 1,4-butano-diol; 150 g de fragancia n.º 1. Se obtuvo una fase monofásica, homogénea y transparente. A continuación, se añadió el iniciador de polimerización y se agitó la mezcla hasta la disolución completa del iniciador de polimerización. Se

5 preparó por separado una dispersión de sílice en agua agitando durante 5 min 1,20 g de sílice Aerosil® R816 y agua con un pH entre 6,5 y 8,5. El intervalo de pH de la dispersión acuosa estaba dentro de un pH de 6,5 a 8,5. Se agitaron la fase oleosa y la dispersión de sílice en agua en conjunto a 7000 rpm durante 2 min usando una mezcladora de alto cizallamiento (Ystral X 10/20 E3-1050 W equipada con un cabezal Dispermix de 40/54 mm de diámetro). Se determinaron la partícula media y el índice de expansión de la emulsión resultante según el método de medición de tamaño de partícula de cápsula dado a conocer a continuación. Se colocaron 360 g de la emulsión en un reactor discontinuo de 500 ml equipado con un condensador, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un agitador de ancla. Se añadió una cantidad conocida de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% para obtener una concentración en peso total de poli(alcohol vinílico) en la fase acuosa del 2% y se agitó la mezcla durante 10 min. Durante todo el procedimiento, se agitó la mezcla a 250 rpm y se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla para retirar oxígeno. En primer lugar se fija la temperatura a 20°C durante 30 min y a continuación se aumenta la temperatura hasta 80°C dentro del plazo de una hora. Se mantiene la mezcla a esta temperatura de 80°C durante 3 horas. Por último, se enfrió la dispersión de microcápsulas resultante hasta temperatura ambiente dentro del plazo de 1 hora. Se determinaron la partícula media y el índice de expansión de la dispersión de microcápsulas resultante según el método de medición de tamaño de partícula de cápsula dado a conocer a continuación.

Muestra	Peso de agua en la dispersión de sílice Peso de disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% (g)	Concentración de fragancia en la dispersión de cápsulas final (%)	Mediana del diámetro de volumen de la dispersión de cápsulas (µm; D(v, 0,5)); Valor de expansión
1	200	32,9	36,5
	43,1		0,61
2	165,5	36,3	39,3
	39,1		0,75

Ejemplo 2: ejemplos comparativos (muestras 3 y 4)

20 Se preparó por adelantado una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% disolviendo poli(alcohol vinílico), hidrolizado hasta el 87-89%,  $M_w = 85000-124000$  g/mol en agua. Se preparó una fase acuosa mezclando cantidades conocidas de disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% y agua con un intervalo de pH que estaba dentro de 6,5 a 8,5. Se preparó una fase oleosa mezclando 1,23 g de peróxido de benzoilo, al 75% en agua; 21,8 g de ácido metacrílico; 8,7 g de metacrilato de metilo; 24,0 g de dimetacrilato de 1,4-butano-diol; 150 g de fragancia n.º 1. Se obtuvo una fase monofásica, homogénea y transparente. A continuación, se añadió el iniciador de polimerización y se agitó la mezcla hasta la disolución completa del iniciador de polimerización. Se colocaron la fase acuosa y la fase oleosa en un reactor discontinuo de 500 ml equipado con un condensador, un termómetro, una entrada de nitrógeno y una cuchilla de defloculación (diámetro de 4 cm). Durante todo el procedimiento, se agitó la mezcla a 900 rpm y se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla para retirar oxígeno. En primer lugar se fija la temperatura a 20°C durante 30 min y a continuación se aumenta la temperatura hasta 80°C dentro del plazo de una hora. Se mantiene la mezcla a esta temperatura de 80°C durante 3 horas. Por último, se enfrió la dispersión de microcápsulas resultante hasta temperatura ambiente dentro del plazo de 1 hora. Se determinaron la partícula media y el índice de expansión de la dispersión de microcápsulas resultante según el método de medición de tamaño de partícula de cápsula dado a conocer a continuación.

Muestra	Peso de agua en la dispersión de sílice Peso de disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% (g)	Concentración de fragancia en la dispersión de cápsulas final (%)	Mediana del diámetro de volumen de la dispersión de cápsulas (µm; D(v, 0,5)); Valor de expansión
3	200	33,0	37,6
	49,1		1,01
4	160	37,0	42,6
	40,0		1,20

Ejemplo 3 - Mediciones de viscosidad

40 Se realizó la medición de viscosidad de las dispersiones de cápsulas a 20°C usando un viscosímetro Brookfield RVT. Dependiendo de la viscosidad de las dispersiones de cápsulas, se realizaron las mediciones con velocidades y husillo de rotación adaptados.

Muestra	Viscosidad a 20°C (cps)	Husillo y velocidad de husillo
1	120	Husillo 1, 10 rpm
2	1500	Husillo 2, 10 rpm
3	6200	Husillo 4, 10 rpm
4	Pasta (demasiado viscosa como para medirse)	/



Estos resultados muestran que las viscosidades de las muestras de la presente invención son muy inferiores a las viscosidades de los ejemplos comparativos con carga de fragancia equivalente. La muestra 4 ya no es fluida (o móvil) y por tanto no es fácil de manipular.

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa que incluye una pluralidad de microcápsulas, comprendiendo cada microcápsula una composición de perfume incluida dentro de una cubierta polimérica, en la que
- 5 - la composición de perfume incluye una fragancia,
- la cubierta incluye partículas coloidales sólidas que tienen un tamaño de partícula primaria promedio comprendido entre 5 nm y 1  $\mu\text{m}$ ,
- 10 - la cubierta incluye además, en forma polimerizada, una mezcla de monómeros que incluye:
- i) entre el 30% y el 80% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (I) que es un monómero monoetilénicamente insaturado y/o cloruro de dimetildialilamonio (DMDAAC),
- 15 ii) entre el 20% y el 70% en peso con respecto al peso combinado de los compuestos (I) a (II) en la mezcla de un compuesto (II) que es un monómero polietilénicamente insaturado, en la que el compuesto (II) es un di o poliéster alquílico  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$  de ácido (met)acrilico y:
- 20 A1. contiene dos o más grupos éster de (met)acrilato por monómero, y
- B1. tiene un peso molecular que, una vez dividido entre el número de grupos éster de (met)acrilato, da un valor superior a 85 g/mol e inferior a 135 g/mol,
- 25 en la que las cantidades combinadas de compuestos (I) y (II) constituyen el 100% en peso de la mezcla, y en la que la fragancia representa entre el 20% y el 45% en peso con respecto al peso de la dispersión.
- 30 2. Dispersión acuosa según la reivindicación 1, en la que la fragancia representa entre el 30% y el 45% en peso con respecto al peso de la dispersión.
3. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el compuesto (I) se selecciona de monómeros de (met)acrilato que pueden polimerizarse mediante polimerización por radicales libres.
- 35 4. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto (I) se selecciona del grupo que consiste en ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo y mezclas de los mismos.
- 40 5. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el compuesto (I) es una combinación de:
- 45 ia) entre el 50% y el 100% en peso con respecto al peso de la combinación de un monómero de monometacrilato neutro (Ia) que tiene una solubilidad en agua a pH 7 y 20°C igual, o superior, a 2 g/100 ml,
- ib) entre el 0% y el 50% en peso con respecto al peso de la combinación de otro monómero monoetilénicamente insaturado neutro (Ib), y
- 50 ic) entre el 0% y el 15% en peso con respecto al peso de la combinación de un monómero monoetilénicamente insaturado ionizado o ionizable (Ic).
6. Dispersión acuosa según la reivindicación 5, en la que el monómero de monometacrilato neutro (Ia) se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metil éter de polietilenglicol y mezclas de los mismos.
- 55 7. Dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el compuesto (II) es un di o poliéster resultante de la esterificación de ácido (met)acrilico con un alcohol  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$  polihidroxilado lineal o ramificado y/o polietilenglicoles  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ .
- 60 8. Dispersión acuosa según la reivindicación 7, en la que el compuesto (II) comprende uno o más de dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de 1,3-propilenglicol.
- 65 9. Producto que comprende la dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa según una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 5 a) proporcionar una emulsión de aceite en agua que tiene una fase oleosa y una fase acuosa, pudiéndose obtener dicha emulsión mezclando:
- 10 - partículas coloidales sólidas que tienen un tamaño de partícula primaria promedio comprendido entre 5 nm y 1  $\mu\text{m}$ ,
  - un iniciador de polimerización,
  - una composición de perfume que incluye una fragancia,
  - 15 - un emulsionante, y
  - una mezcla de monómeros tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
- 20 b) desencadenar la polimerización dentro de la emulsión obtenida en la etapa a),
- c) dejar que la polimerización se propague obteniendo de ese modo microcápsulas;
- en el que la fragancia representa entre el 20% y el 70% en peso del peso de la emulsión.