



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112014011165-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 29/10/2012**

**(45) Data de Concessão: 17/09/2019**

**(54) Título:** MICROCÁPSULAS ESTÁVEIS LIVRES DE FORMALDEÍDO

**(51) Int.Cl.:** A61K 8/06; A61K 8/11; A61K 8/41; A61K 8/84; A61Q 13/00; (...).

**(52) CPC:** A61K 8/062; A61K 8/11; A61K 8/416; A61K 8/84; A61Q 13/00; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 10/11/2011 EP 111886008; 21/02/2012 EP 121563878.

**(73) Titular(es):** FIRMENICH SA.

**(72) Inventor(es):** DAMIEN BERTHIER; GÉRALDINE LEON; NICOLAS PARET; LAHOUSSINE OUALI.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2012071340 de 29/10/2012

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/068255 de 16/05/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 08/05/2014

**(57) Resumo:** RESUMO MICROCÁPSULAS ESTÁVEIS LIVRES DE FORMALDEÍDO. A presente invenção refere-se a microcápsulas núcleo-revestimento dispersáveis ??em água, essencialmente livres de formaldeído. Em particular, refere-se a microcápsulas núcleo-revestimento com um revestimento obtido por reação de poli-isocianatos ou polioxiranos reticulantes e composições oligoméricas, que são os produtos da reação entre um componente de poliamina e de uma mistura particular de gioxal e um 2,2-dialcoxietanal C4-6. A presente invenção compreende também microcápsulas núcleo-revestimento da invenção como parte de uma composição perfumante ou de um produto de consumo perfumado.

## MICROCÁPSULAS ESTÁVEIS LIVRES DE FORMALDEÍDO

### CAMPO TÉCNICO

001 A presente invenção refere-se ao campo da perfumaria. Mais particularmente, diz respeito a microcápsulas núcleo-revestimento dispersáveis em água, essencialmente livres de formaldeído.

002 A presente invenção compreende também as microcápsulas núcleo-revestimento da invenção como parte de uma composição perfumante ou de um produto de consumo perfumado.

### ESTADO DA TÉCNICA

003 As microcápsulas são um tipo amplamente conhecido de produto, geralmente utilizado como veículo de uma fase líquida.

004 Um tipo específico das referidas microcápsulas é a chamada microcápsulas aminoplásticas, que compreendem uma parede externa obtida por reação de uma poliamina (em geral, melamina, isto é, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) e um aldeído (quase sempre, na verdade, formaldeído). Essas microcápsulas são muito úteis no caso em que o núcleo líquido é um composto ou composição volátil, como perfumes, uma vez que são capazes de se romper sob certas condições, liberando o material volátil de uma maneira controlada.

005 No entanto, as referidas cápsulas, que são essencialmente à base de formaldeído, sempre contêm quantidades residuais de formaldeído livre devido a precursores que não reagiram ou uma decomposição lenta dos oligômeros termofixos. Cápsulas livres de formaldeído são, hoje em dia, desejadas, devido a preocupações regulamentares, por conseguinte, existe uma necessidade, por parte da indústria, de microcápsulas núcleo-revestimento livres de formaldeído, que apresentem desempenho semelhante ao daquelas à base de formaldeído, que possuem melhor desempenho em termos de estabilidade e liberação dos produtos.

006 Algumas tentativas para a obtenção de microcápsulas livres de formaldeído foram publicadas no estado da técnica. Pode-se mencionar as descritas no documento WO 2009/100553, que descreve cápsulas aminoplásticas obtidas por reação de pelo menos uma poliamina e imprecisamente definidas como "porções de metíleno substituído", que são exemplificadas por hemiacetal de ésteres de glioal ou por 2,2-dimetoxi-etanal (DME) ou 2,2-difenoxietano. De fato, todas as cápsulas concretamente descritas são obtidas por reação de melamina (como poliamina original) e DME ou metil 2-hidroxi-2-metoxi-acetato, como "porções de metíleno substituído". No entanto, descobrimos que

o desempenho e a estabilidade de tais cápsulas não são satisfatórios para uma aplicação industrial, conforme mostrado mais adiante, nos Exemplos.

007 Portanto, ainda existe uma necessidade de microcápsulas núcleo-revestimento livres de formaldeído e que tenham desempenho de estabilidade superior.

## **DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO**

008 Descobriu-se agora, surpreendentemente, um novo tipo de microcápsulas livres de formaldeído, de constituição semelhante, que tem uma estabilidade superior em comparação com as microcápsulas núcleo-revestimento livres de formaldeído do estado da técnica.

009 Por conseguinte, um primeiro objeto da presente invenção é um processo para a obtenção das microcápsulas acima. Em outras palavras, um processo para a preparação de uma microcápsula núcleo-revestimento, o referido processo compreendendo as etapas de:

010 1) preparação de uma composição oligomérica, compreendendo o produto de reação de, ou que pode ser obtido por reação conjunta de:

011 a) um componente de poliamina sob a forma de melamina ou de uma mistura de melamina e pelo menos um composto C<sub>1-4</sub> que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>;

012 b) um componente aldeído sob a forma de uma mistura de gioxal, um 2,2-dialcoxietanal C<sub>4-6</sub> e, opcionalmente, um gioxalato, tendo a referida mistura uma razão molar gioxal / 2,2-dialcoxietanal C<sub>4-6</sub> compreendida entre cerca de 1 / 1 e 10 / 1; e

013 c) um catalisador de ácido prótico;

014 2) preparação de uma dispersão óleo-em-água, em que o tamanho da gota está compreendido entre 1 e 600 µm, e compreendendo:

015 i) um óleo;

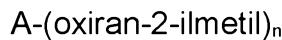
016 ii) um meio aquoso;

017 iii) pelo menos uma composição oligomérica, conforme obtido na etapa 1);

018 iv) pelo menos um agente de reticulação escolhido dentre:

019 A) di ou triisocianatos aromáticos ou alifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> e seus biuretos, triuretos, trímeros e aduto de trimetilolpropano; e / ou

020 B) um composto de di ou trioxirano, de fórmula



021 em que n representa 2 ou 3 e A representa um grupo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, opcionalmente compreendendo de 2 a 6 átomos de nitrogênio e / ou oxigênio;

0022 v) opcionalmente, um composto C<sub>1-4</sub>, que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>;

0023 3) aquecimento da referida dispersão;

0024 4) arrefecimento da referida dispersão; e

0025 5) opcionalmente, adição de pelo menos um polímero catiônico e / ou ureia ou etileno-ureia à dispersão da etapa 4); e

0026 6) opcionalmente, secagem da dispersão final, para a obtenção da microcápsula núcleo-revestimento seca.

0027 Por uma questão de clareza, pela expressão “microcápsula núcleo-revestimento”, ou semelhante, na presente invenção, pretende-se que a cápsula tem um tamanho de proporção micrométrica (por exemplo, um diâmetro médio compreendido entre cerca de 1 e 600 µm) e compreende um revestimento ou uma parede sólida externa à base de oligômeros e uma fase de óleo contínua interna envolvida pelo revestimento externo. Em outras palavras, corpos como coacervatos ou extrudidos (ou seja, fases sólidas porosas contendo gotículas de um líquido) não fazem parte da invenção. De acordo com uma concretização da invenção, o tamanho das referidas microcápsulas, e, consequentemente, o tamanho das gotas na etapa 1), está compreendido entre cerca de 5 e 200 µm.

0028 Por uma questão de clareza, pela expressão “dispersão”, na presente invenção, pretende-se um sistema no qual as partículas são dispersas numa fase contínua de uma composição diferente e, especificamente, inclui uma suspensão ou uma emulsão.

0029 De acordo com a quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, a dispersão compreende entre cerca de 10% e 50% de óleo, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão. Em ainda outro aspecto da invenção, a dispersão compreende entre cerca de 20% e 45% de óleo.

0030 Por “óleo” pretende-se aqui uma fase orgânica, que é um líquido, a cerca de 20 °C, e que estará no núcleo das cápsulas núcleo-revestimento. De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido óleo pode ser selecionado dentre um perfume, inseticida, substância para neutralização do mau cheiro, fungicida, repelente de insetos e suas misturas.

0031 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido óleo é um perfume. O referido perfume pode estar sob a forma de um ingrediente perfumante puro ou de uma composição perfumante.

0032 Por “composição perfumante” pretende-se aqui o sentido normal da técnica, isto é, uma composição que compreende vários ingredientes perfumantes e, opcionalmente, pelo

- menos um solvente adequado e / ou pelo menos um adjuvante de perfumaria.
- 0033 Por "ingrediente perfumante" ou "coingrediente perfumante" pretende-se aqui um composto que é utilizado numa preparação ou composição perfumante para conferir um efeito hedônico. Em outras palavras, tal coingrediente, que deve ser considerado como sendo perfumante, deve ser reconhecido por um perito na técnica como sendo capaz de conferir ou modificar de um modo positivo ou agradável o odor de uma composição, e não apenas como tendo um odor.
- 0034 A natureza e tipo dos coingredientes perfumantes presentes na base não justificam uma descrição mais detalhada aqui, a qual, em todo caso, não seria exaustiva, sendo o perito capaz de selecioná-los com base no seu conhecimento geral, e de acordo com o uso ou a aplicação pretendida e o efeito organoléptico desejado. Em termos gerais, esses coingredientes perfumantes pertencem a classes químicas tão variadas como alcoóis, lactonas, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilas, terpenoides, compostos heterocíclicos nitrogenados ou sulfurados e óleos essenciais, e os referido coingredientes perfumantes podem ser de origem natural ou sintética. Muitos desses coingredientes estão, em qualquer caso, listados em textos de referência, como o livro de S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, Nova Jérsei, EUA, ou suas versões mais recentes, ou em outras obras de natureza semelhante, bem como na abundante literatura de patentes, no campo da perfumaria. Pretende-se também que os referidos coingredientes podem também ser compostos conhecidos por liberar, de uma maneira controlada, vários tipos de compostos perfumantes.
- 0035 Por "solvente adequado", pretendemos aqui um material que é praticamente neutro do ponto de vista da perfumaria, ou seja, que não altera significativamente as propriedades organolépticas dos ingrediente perfumantes, e geralmente não é miscível em água, ou seja, possui uma solubilidade em água inferior a 10%, ou mesmo inferior a 5%. O referido solvente é, em geral, um solvente comumente utilizado em perfumaria, tais como, por exemplo, dipropilenoglicol, ftalato de dietila, miristato de isopropila, benzoato de benzila, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol ou citrato de etila, limoneno ou outros terpenos, isoparafinas, tais como aquelas conhecidas sob a marca registada Isopar® (fabricante: Exxon Chemical) ou éteres de glicol e ésteres de éter de glicol, tais como os conhecidos sob a marca registada Dowanol® (fabricante: Dow Chemical Company).
- 0036 Por "adjuvante de perfumaria" pretendemos aqui um ingrediente capaz de conferir vantagem adicional, tal como uma cor, uma resistência à luz em particular, estabilidade química, etc. Uma descrição detalhada da natureza e do tipo de adjuvante comumente

utilizado em bases perfumantes não pode ser exaustiva, mas tem de ser mencionado que os referidos ingredientes são bem conhecidos de um perito na técnica.

- 0037 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o meio aquoso compreende, ou é essencialmente, água, como um diluente da dispersão, e, opcionalmente, pode compreender pelo menos um poliol e / ou pelo menos um agente estabilizante.
- 0038 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, a dispersão compreende entre cerca de 0% e 5% de pelo menos um agente estabilizante, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão. Em ainda outro aspecto da invenção, a dispersão compreende entre cerca de 0% e 2% de pelo menos um agente estabilizante. Em ainda outro aspecto da invenção, a dispersão compreende entre cerca de 0% e 1% de pelo menos um agente estabilizante. No caso em que o componente aldeído compreende também um glixoxalato, e, em particular, quando o composto diamino é 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, a quantidade do referido estabilizante na dispersão pode ser de 0% (sem adição de agente estabilizante).
- 0039 Por uma questão de clareza, no presente contexto, pela expressão “agente estabilizante”, ou semelhante, pretende-se o significado normal compreendido por um perito na técnica, ou seja, um composto que é capaz de estabilizar, ou é adicionado ao sistema, por exemplo, para evitar a agregação ou aglomeração das microcápsulas, por exemplo, na aplicação ou durante a sua preparação. A utilização do referido agente estabilizante é um conhecimento padrão do perito na técnica.
- 0040 Para o propósito da presente invenção, o referido agente estabilizante pode ser um agente surfactante iônico ou não iônico, ou um agente estabilizante coloidal. A natureza exata de tais agente estabilizantes é bem conhecida de um perito na técnica. Como exemplos não limitativos, pode-se citar os agente estabilizantes: polímeros não-iônicos tais como álcool polivinílico, derivados de celulose, como hidroxietil celulose, óxido de polietileno, copolímeros de óxido de polietileno e óxido de polietileno ou polipropileno, copolímeros de acrilatos de alquila e N-vinilpirrolidona;
- 0041 polímeros iônicos, tais como os copolímeros de acrilamida e ácido acrílico (tais como Alcapsol® 144, da Ciba), por exemplo, copolímeros de ácido / acrilamida produzidos a partir da mistura de monômeros de ácido acrílico e de acrilamida, em que o teor de ácido acrílico está na faixa de 30 a 70%, surfactante aniónico ácido (tal como dodecil sulfato de sódio), copolímeros acrílicos contendo um grupo sulfonato (tal como

- poli(estireno) sulfonato de sódio e copolímeros de éteres de vinila e anidrido maleico.
- 0042 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido agente estabilizante é um surfactante iônico.
- 0043 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, a dispersão compreende também entre cerca de 0% e 10% de pelo menos um poliol, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão, ou ainda compreendida entre cerca de 0% e 2% de pelo menos um poliol. Em ainda outro aspecto da invenção, quando o composto diamino é ureia, a referida quantidade pode estar compreendida entre cerca de 0,1% e 2% de pelo menos um poliol. Em ainda outro aspecto da invenção, quando o composto diamino é 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, a referida quantidade pode estar compreendida entre cerca de 0% e 1,5%, ou 0,5% de pelo menos um poliol.
- 0044 Por uma questão de clareza, pela expressão “poliol”, ou semelhante, pretende-se o significado normal compreendido por um perito na técnica, isto é, um composto que compreende um ou mais grupos funcionais álcool, e é geralmente utilizado para ajudar na reticulação / cura / deposição do revestimento da microcápsula. A utilização do referido poliol é um conhecimento padrão do perito na técnica.
- 0045 O referido poliol pode ser selecionado a partir de polióis aromáticos, alifáticos e poliméricos. Como exemplos não limitativos, pode-se citar os polióis aromáticos tais como, 3,5-dihidroxi tolueno, resorcinol, xilenol, bisfenol, polihidroxi naftaleno, polifenol obtido pela degradação de celulose; polióis alifáticos, tais como ácidos húmicos, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)-propano, pentaeritritol, sorbitol ou derivados de açúcar e semelhantes; polióis poliméricos, tais como celuloses ou derivados de carboximetilcelulose, tais como sais alcalinos de carboximetilcelulose (por exemplo, e, em particular, um sal de sódio como Ambergum® 1221 (da Hercules Aqualon) ou Blanose™ 12M8P (da Ashland Inc.)).
- 0046 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido poliol é um poliol polimérico alifático, tal como um derivado de éter de carboximetilcelulose (tais como, e, em particular, Ambergum® 1221 ou Blanose™ 12M8P).
- 0047 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, a dispersão compreende entre cerca de 1% e 20% da composição oligomérica, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão. Em ainda outro aspecto da invenção, a dispersão compreende entre cerca de 1% e 8% da composição

oligomérica. Em geral, a quantidade de composição oligomérica presente na dispersão também pode ser definida como sendo compreendida entre 4% e 15% da composição oligomérica em p / p, em relação ao peso total de óleo adicionado à dispersão.

0048 As referidas composições oligoméricas são descritas no pedido de patente WO 2011/161618. No entanto, para ser exaustiva, a referida composição oligomérica pode ser, em particular, conforme descrita aqui abaixo.

0049 Pelo termo “glioxal” pretende-se tanto a forma livre de dialdeído (isto é, OHC-CHO) quanto a forma hidratada (por exemplo, (HO)<sub>2</sub>HC-CHO).

0050 Pelo termo “glioxalato” pretende-se o ácido glioxílico ou um sal alcalino de ácido glioxílico (tais como OHC-COONa ou OHC-COOK) ou uma mistura destes. O termo “glioxalato” é também entendido tanto como a forma livre de aldeído (isto é, OHC-COOH) quanto a forma hidratada (por exemplo, (HO)<sub>2</sub>HC-COOH ou (HO)<sub>2</sub>HC-COONa).

0051 Por uma questão de clareza, pela expressão “uma composição oligomérica”, ou semelhante, pretende-se o significado normal compreendido por um perito na técnica, ou seja, uma mistura de oligômeros, como produto de reação, e outros componentes opcionais. Na concretização mais simples da invenção, a referida concretização opcional pode ser, como exemplo não limitativo, água e / ou reagente do processo que não reagiu (por exemplo, o catalisador ácido). Por “oligômero” pretende-se um composto que não é por si só um macropolímero, como é uma resina, mas sim uma molécula de tamanho pequeno, que compreende entre cerca de 4 a 100, ou mesmo, de preferência, 30 unidades, derivadas dos constituintes monoméricos.

0052 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, os oligômeros da presente invenção possuem uma massa molar (M) compreendida entre cerca de 200 g / mol e 2.500 g / mol. Em ainda outro aspecto da invenção, a referida M está compreendida entre cerca de 220 g / mol e 1.200 g / mol.

0053 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, como componente de poliamina, é utilizada uma mistura de melamina e de pelo menos um composto C<sub>1-4</sub> que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>. De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido composto é um composto C<sub>1-2</sub> que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>. Por uma questão de clareza, pela expressão “composto C<sub>1-4</sub> que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>”, ou semelhante, pretende-se um composto hidrocarboneto C<sub>1-4</sub> que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>, e, adicionalmente, o referido composto pode, opcionalmente, incluir de um a três átomos de nitrogênio e / ou oxigênio. Em particular, o referido

composto é um composto  $C_{1-2}$  que compreende dois grupos funcionais  $NH_2$  e um grupo carbonila ou um grupo funcional 1,2,4-triazol. Exemplos não limitativos do referido composto  $C_{1-4}$  que compreende dois grupos funcionais  $NH_2$  (compostos diamino) podem ser ureia, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina e suas misturas.

- 0054 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, podem utilizar-se misturas com uma razão molar de melamina / composto diamino compreendida entre cerca de 4 / 1 e 1 / 4, ou, ainda, compreendida entre cerca de 3,5 / 1 e 1 / 3,5, ou, alternativamente, entre cerca de 2 / 1 e 1 / 3, ou, alternativamente, entre cerca de 1,3 / 1 e 1 / 3. No caso em que o composto diamino é 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, pode-se também mencionar a razão molar melamina / 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina compreendida entre cerca de 1,5 / 1 e 1 / 1,5.
- 0055 Por uma questão de clareza, pela expressão “2,2-dialcoxietanal  $C_{4-6}$ ” pretende-se um 2,2-dialcoxietanal com, ao todo, entre 4 a 6 átomos de carbono. De acordo com uma concretização da presente invenção, o referido 2,2-dialcoxietanal  $C_{4-6}$  pode ser 2,2-dimetoxietanal, 2,2-dietoxietanal e suas misturas.
- 0056 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido componente aldeído tem uma razão molar de gioxal / 2,2-dialcoxietanal compreendida entre cerca de 1,1 / 1 e 7 / 1, ou mesmo compreendida entre cerca de 1,4 / 1 e 6,5 / 1. Pode-se também mencionar que, no caso em que o composto diamino for ureia, então o referido gioxal / 2,2-dialcoxietanal pode estar vantajosamente compreendido entre cerca de 1,5 / 1 e 6,1 / 1. Pode-se também mencionar que, no caso em que o composto diamino for 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina, então o referido gioxal / 2,2-dialcoxietanal pode estar vantajosamente compreendido entre cerca de 1,4 / 1 e 2,2 / 1.
- 0057 O componente aldeído pode também incluir (como constituinte opcional) um gioxalato. De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, quando presente, o referido gioxalato está presente em quantidades tais que a razão molar de gioxal / gioxalato está compreendida entre cerca de 4 / 1 e 1 / 1, ou mesmo compreendida entre cerca de 3,5 / 1 e 2 / 1. De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido gioxalato está presente e dentro de valores tais como citado na razão acima mencionada, em particular quando o composto diamino é 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina.
- 0058 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o componente poliamina e o referido componente aldeído são misturados numa razão tal

que a razão molar do grupo funcional amina total / grupo funcional livre de aldeído total (também referido como  $(\text{NH}_2)_{\text{tot}} / (\text{CHO})_{\text{tot}}$ ) está compreendida entre cerca de 4 / 1 e 1 / 2, ou ainda compreendida entre cerca de 1,9 / 1 e 1 / 1,9, ou, alternativamente, entre cerca de 1,7 / 1 e 1 / 1,7. Por uma questão de clareza, uma melamina representa três grupos funcionais amina e o composto diamino, por exemplo, ureia, representa 2. Da mesma forma, gioxal representa dois grupos funcionais livres de aldeídos e o 2,2-dialcoxietanal C<sub>4-6</sub> ou o gioxalato representa um grupo funcional livre de aldeído.

- 0059 Como um perito na técnica entende e sabe, o referido ácido prótico é um catalisador ou iniciador da reação de oligomerização, e, por conseguinte, o referido ácido prótico pode reagir também com os outros componentes e tornar-se, pelo menos parcialmente, parte dos oligômeros formados. De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido catalisador ácido prótico é selecionado dentre ácidos minerais, ácidos mono ou dicarboxílicos C<sub>1-6</sub> e suas misturas. Exemplos não limitativos de tais ácidos são os ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico ou clorídrico, ou os ácidos acético, fórmico, oxálico ou gioxílico. Mais especificamente, o referido catalisador ácido é selecionado dentre os ácidos fórmico, acético, gioxílico e nítrico e suas misturas.
- 0060 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, a composição oligomérica é obtida por reação dos vários componentes em água e a composição oligomérica é obtida por um processo de etapa única, em que todos os reagentes são misturados em conjunto ou através de um processo de múltiplas etapas, em que os reagentes são, posteriormente, feitos reagir em conjunto.
- 0061 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o oligômero é obtido por um processo no qual todos os diferentes componentes são feitos reagir em conjunto, em água, e o pH do meio de reação final está, de preferência, compreendido entre 6 e 9,5.
- 0062 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o oligômero é obtido por um processo de duas etapas. Em uma primeira etapa, o componente poliamina reage com o componente aldeído em um meio aquoso, num pH alcalino. Em seguida, numa segunda etapa, adiciona-se ao meio de reação o catalisador ácido, de modo a agir num pH ácido.
- 0063 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o pH da referida primeira etapa pode estar compreendido entre cerca de 7 e 10, ou ainda entre cerca de 8,5 e 10. Em ainda outro aspecto da invenção, a temperatura de reação da primeira etapa pode estar compreendida entre cerca de 20 °C e 80 °C, ou ainda entre

cerca de 40 °C e 80 °C.

- 0064 Em ainda outro aspecto da invenção, a referida primeira etapa pode ser realizada durante cerca de 0,1 hora até cerca de 4 horas (tempo de reação). No entanto, mais especificamente, o tempo de reação da referida primeira etapa depende da temperatura de reação e de seu pH, e pode estar compreendido, por exemplo, entre cerca de 1 hora a cerca de 4 horas, para uma temperatura compreendida entre cerca de 40 °C e cerca de 80 °C, e um pH entre cerca de 8 e cerca de 10. Alternativamente, o referido tempo de reação pode estar compreendido, por exemplo, entre cerca de 0,5 hora a cerca de 2 horas, para uma temperatura compreendida entre cerca de 50 °C e cerca de 80 °C, e um pH entre cerca de 7 e cerca de 9,5.
- 0065 O pH da referida primeira etapa pode ser geralmente definido pela adição ao meio de reação de uma quantidade adequada de hidróxido de potássio ou de sódio.
- 0066 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o referido catalisador ácido é adicionado à mistura de reação da primeira etapa, numa quantidade suficiente para acidificar este último. O pH da referida segunda etapa pode estar compreendido entre cerca de 4,0 e 6, ou ainda entre cerca de 4,5 e 5,5. Em ainda outro aspecto da invenção, a temperatura de reação da primeira etapa pode estar compreendida entre cerca de 40 °C e 100 °C, ou ainda entre cerca de 50 °C e 90 °C.
- 0067 Em ainda outro aspecto da invenção, a referida segunda etapa pode ser realizada durante cerca de 0,5 hora até cerca de 4 horas (tempo de reação). No entanto, mais especificamente, o tempo de reação da referida primeira etapa depende da temperatura da reação e do seu pH e pode estar compreendida, por exemplo, entre cerca de 1 hora a cerca de 2,5 horas, para uma temperatura compreendida entre cerca de 50 °C e cerca de 80 °C, e um pH entre cerca de 4,5 e cerca de 5,5. Alternativamente, o referido tempo de reação pode estar compreendido, por exemplo, entre cerca de 0,5 hora a cerca de 4 horas, para uma temperatura compreendida entre cerca de 50 °C e cerca de 80 °C, e um pH entre cerca de 4,5 e cerca de 5,5.
- 0068 Como pode ser notado, o resultado deste processo é uma solução aquosa que compreende a composição oligomérica da presente invenção. Tipicamente, a solução aquosa compreende entre cerca de 30% e 70% da composição oligomérica (teor de sólidos), sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da solução.
- 0069 A referida solução aquosa pode ser utilizada diretamente para o processo de preparação das microcápsulas, conforme descrito mais abaixo, ou pode ser secada, para proporcionar a composição oligomérica.

- 0070 A dispersão da etapa 2) compreende também pelo menos um agente de reticulação que pode ser um di ou triisocianatos (doravante também referido como um poli-isocianato) e / ou um composto à base de oxirano (doravante também referido como um polioxirano).
- 0071 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, a dispersão compreende entre cerca de 0,5% e 15% de pelo menos um agente de reticulação, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão, ou mesmo compreendida entre cerca de 1% e 12% de pelo menos um agente de reticulação.
- 0072 Por uma questão de clareza, por "di ou triisocianatos aromáticos ou alifáticos" pretende-se aqui um composto hidrocarboneto, que pode ser totalmente alifático ou compreender também um grupo aromático, e que também possui dois ou três grupos isocianato.
- 0073 Por uma questão de clareza, por "biureto, triureto" pretende-se aqui um produto de autoadição de tais di ou triisocianatos aromáticos ou alifáticos e que compreendem o radical triplo HN-CO-N-CO-NH (grupo funcional biureto) ou o radical tetra HN-CO-N-CO-N-CO-NH (grupo funcional triureto). Os referidos biuretos ou triuretos são geralmente os produtos de reação de água com um di ou triisocianato. De modo semelhante, por "trímero" pretende-se aqui um derivado de isocianurato dos referidos di ou triisocianatos (isto é, um composto que compreende a porção 1,3,5-triazinano-2,4,6-triona). Por "aduto de trimetilolpropano" pretende-se aqui um isocianato, que é um produto de reação entre o di ou triisocianato e trimetilolpropano.
- 0074 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, pode-se mencionar os seguintes di ou triisocianatos: diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno, diisocianato de tolueno, um aduto de trimetilolpropano de diisocianato de tolueno (comercialmente disponível pela Bayer, sob a designação comercial Desmodur® L75), um aduto de trimetilolpropano de diisocianato de xilileno (comercialmente disponível pela Mitsui Chemicals, sob a designação comercial Takenate® D-110N), um trímero de diisocianato de hexametileno, um trímero de diisocianato de isoforona, um aduto de trimetilolpropano de diisocianato de hexametileno (disponível pela Mitsui Chemicals) ou um biureto de diisocianato de hexametileno (comercialmente disponível pela Bayer, sob a designação comercial Desmodur® N 100).
- 0075 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, pode-

se mencionar os seguintes derivados de oxiran-2-ilmetil: 1,3,5-tris(oxiran-2-ilmetil)-1,3,5-triazinano-2,4,6-triona, 4-(oxiran-2-ilmetoxi)-N,N-bis(oxiran-2-ilmetil)-anilina, 1,3-bis(oxiran-2-ilmetoxi)benzeno (também conhecido como o éter diglicidílico de resorcinol), 1,2-bis(oxiran-2-ilmetoxi)etano (também conhecido como o éter diglicidílico de etilenoglicol) e 2,2'-(2-etyl-2-((oxiran-2-ilmetoxi)metil)propano-1,3-diil)bis(oxi)bis(metileno)dioxirano (também conhecido como éter diglicidílico de trimetilolpropano).

- 0076 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o agente de reticulação é um di ou triisocianato.
- 0077 De acordo com o processo da invenção, a dispersão pode compreender também um composto  $C_{1-4}$ , que compreende dois grupos funcionais  $NH_2$  (composto diamino), conforme definido acima. Acredita-se que o referido composto ajude no endurecimento do revestimento da microcápsula. A adição do referido composto pode ser atraente, em particular, quando é utilizado um oligômero em que a razão  $NH_{2\text{tot}}/CHO_{\text{tot}}$  está próxima da faixa mínima especificada acima.
- 0078 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores do processo da invenção, a dispersão da etapa 2) compreende o referido composto  $C_{1-4}$  que compreende dois grupos funcionais  $NH_2$ . O referido composto que compreende dois grupos funcionais  $NH_2$  (composto diamino) pode ser ureia, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina e suas misturas.
- 0079 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da invenção, adiciona-se à etapa 2) uma quantidade de composto diamino compreendida entre cerca de 5% e 100%, ou ainda entre cerca de 10% e 80%, ou, alternativamente, entre cerca de 15% e 75%, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da resina. É claramente entendido por um perito na técnica que apenas uma parte do referido composto diamino agregado será incorporado no revestimento da microcápsula.
- 0080 Maneiras típicas para formar as dispersões da etapa 2) são conhecidas por um perito na técnica, e também são aqui descritas abaixo, ou nos Exemplos abaixo. Tipicamente, a dispersão pode ser obtida por agitação dos componentes, até 24.000 rpm, para dispersar o óleo em água (com um agitador mecânico Ultra-Turrax ou micro-ondas).
- 0081 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da presente invenção, o pH da referida dispersão pode ser ajustado entre 4 e 9,5, antes da etapa 3), por exemplo, por adição de uma quantidade apropriada de uma base, tal como hidróxido de sódio.
- 0082 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da invenção, na etapa 3) a dispersão é aquecida a uma temperatura compreendida entre 35 °C e 100 °C. Em ainda outro aspecto da invenção, a temperatura da referida emulsão da dispersão está

compreendida entre 50 °C e 90 °C. O referido tratamento térmico pode ser exercido por entre cerca de 0,5 hora e 6 horas. Mais especificamente, o tempo de aquecimento depende da temperatura e do pH da referida emulsão ou dispersão, e, por exemplo, pode estar compreendido entre cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, para uma temperatura compreendida entre cerca de 60 °C e cerca de 80 °C, e um pH entre cerca de 4,5 e cerca de 9,5.

- 0083 A etapa 4) do processo do invento destina-se a interromper o processo de endurecimento do revestimento da microcápsula núcleo-revestimento assim obtida, e pode ser realizada por qualquer método conhecido. Tipicamente, a dispersão pode ser arrefecida a temperaturas compreendidas entre cerca de 10 e 30 °C, em geral, à temperatura ambiente. A referida etapa 4) pode, opcionalmente, incluir uma neutralização da dispersão assim obtida, a um pH compreendido entre pH entre 6,5 e 7,5, por exemplo, por adição de uma quantidade apropriada de uma base, tal como hidróxido de sódio.
- 0084 De acordo com a etapa opcional 5), pode-se também adicionar à dispersão do invento, alguns polímeros catiônicos. Os polímeros catiônicos preferidos terão densidades de carga catiônica de pelo menos 0,5 meq / g, mais preferivelmente, pelo menos cerca de 1,5 meq / g, mas também, de preferência, inferior a cerca de 7 meq / g, mais preferivelmente, inferior a cerca de 6,2 meq / g. A densidade da carga catiônica dos polímeros catiônicos pode ser determinada pelo método de Kjeldahl, conforme descrito na Farmacopeia dos EUA, sob testes químicos para a determinação de nitrogênio.
- 0085 Os polímeros catiônicos preferidos são escolhidos dentre aqueles que contêm unidades que compreendem grupos amina primários, secundários, terciários e / ou quaternários, que podem fazer parte da cadeia polimérica principal ou podem ser suportados por um substituinte adicional, diretamente ligado ao mesmo. A massa molecular média (Mw) do polímero catiônico é, preferencialmente, entre 10.000 e 2 M Dalton, mais preferivelmente, entre 50.000 e 1,5 M Dalton. Como exemplos específicos, pode-se citar Salcare® SC60 (copolímero catiônico de acrilamida e cloreto de acrilamidopropiltrimônio, fabricante: BASF) ou Luviquat®, tais como PQ 11N, FC 550 ou Supreme (poliquaternio-11 a 68 ou copolímeros quaternizados de vinilpirrolidona, fabricante: BASF) ou também Jaguar® (C13S ou C17, fabricante Rhodia).
- 0086 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da invenção, adiciona-se na etapa 5) uma quantidade de polímeros catiônicos compreendida entre cerca de 0% e 60% ou ainda entre cerca de 5% e 40%, sendo o percentual expresso em p / p, em

relação ao peso total da resina. É claramente entendido por um perito na técnica que apenas parte dos referidos polímeros catiônicos adicionados será incorporada ao / depositada sobre o revestimento da microcápsula.

- 0087 De acordo com a etapa opcional 5), pode-se também adicionar à dispersão da invenção uma quantidade de ureia ou de etileno-ureia, que podem ser úteis para eliminar possível glicoxal livre na suspensão. De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da invenção, adiciona-se na etapa 5) uma quantidade de ureia ou de etileno-ureia compreendida entre cerca de 0% e 10%, ou ainda entre cerca de 1% e 5%, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão. É claramente entendido por um perito na técnica que apenas uma parte dos referidos polímeros catiônicos adicionados será incorporada ao / depositada sobre o revestimento da microcápsula.
- 0088 Conforme observado acima, o resultado desse processo é uma dispersão aquosa (ou suspensão) que compreende microcápsulas núcleo-revestimento da invenção. Tipicamente, a suspensão aquosa compreende entre 10% e 60% de cápsulas, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da suspensão. De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da invenção, a suspensão aquosa compreende entre 20% e 55% das cápsulas.
- 0089 A referida suspensão aquosa pode ser utilizada diretamente como ingrediente perfumante, em particular para aplicações que são de base aquosa, por exemplo, um amaciante ou um saponáceo líquido. Portanto, outro objeto da presente invenção é uma suspensão aquosa que compreende as microcápsulas do invento, por exemplo uma suspensão conforme obtida diretamente para o processo de preparação das microcápsulas. A referida suspensão pode compreender alguns agentes auxiliares de formulação, tais como agentes estabilizantes ou de controle da viscosidade, ou ainda biocidas ou bactericidas.
- 0090 Alternativamente, a suspensão obtida pelo processo descrito acima pode ser submetida a uma secagem, tal como secagem por atomização, para proporcionar as microcápsulas como tal, ou seja, sob a forma de pó. Pretende-se que também seja aplicável qualquer método padrão conhecido por um perito na técnica, para realizar essa secagem.
- 0091 Pelas razões acima expostas, um outro objeto da presente invenção é uma composição de matéria conforme a obtida ou que possa ser obtida pelo processo acima descrito. Um perito na técnica compreende que a referida composição de

matéria compreende as microcápsulas núcleo-revestimento, sob a forma seca ou como uma suspensão aquosa.

- 0092 De acordo com quaisquer das concretizações acima, das referidas microcápsulas núcleo-revestimento, o teor de óleo do núcleo representa, normalmente, entre 40% e 98%, do peso total das microcápsulas (ou seja, o peso da dispersão menos o peso da água). Em ainda outro aspecto da invenção, o referido núcleo de óleo representa entre 70% e 95%, ou até entre 80% e 90%, do peso total das microcápsulas.
- 0093 De acordo com quaisquer das concretizações acima, das referidas microcápsulas núcleo-revestimento, a quantidade do revestimento representa, normalmente, entre 2% e 60%, do peso total das cápsulas. Em ainda outro aspecto da invenção, o referido revestimento à base de oligômeros representa entre 5% e 30%, ou até entre 10% e 20%, do peso total das microcápsulas.
- 0094 De acordo com quaisquer das concretizações anteriores da invenção, as referidas microcápsulas núcleo-revestimento são aquelas obtidas através da utilização, no processo do invento, de uma dispersão óleo-em-água, em que o óleo é um óleo de perfume e que compreende
- 0095 - pelo menos uma composição oligomérica, conforme definida acima, e que compreende um glioalato;
- 0096 - um agente de reticulação, conforme definido acima;
- 0097 - opcionalmente, pelo menos um poliol, conforme definido acima;
- 0098 e em que é adicionado, durante o processo, também, pelo menos um composto C<sub>1-4</sub>, que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>, conforme definido acima (etapa 2 do processo do invento), ou seja, um processo que fornece cápsulas de microcápsulas, que compreendem glioalato e não compreendem um agente estabilizante.
- 0099 Conforme mencionado acima, a invenção refere-se à utilização de uma microcápsula da invenção como ingrediente perfumante. Em outras palavras, trata-se de um método para conferir, aumentar, melhorar ou modificar as propriedades de odor de uma composição perfumante ou de um artigo perfumado, método esse que compreende a adição, à referida composição ou ao artigo, de uma quantidade eficaz de pelo menos uma microcápsula da invenção. Por “utilização de uma microcápsula da invenção” tem de ser entendido aqui também a utilização de qualquer composição que contém uma microcápsula da invenção, e que possa ser vantajosamente empregada na indústria de perfumaria.
- 00100 As referidas composições, as quais podem ser de fato vantajosamente empregadas

- como ingredientes perfumantes, são também um objeto da presente invenção.
- 00101 Por conseguinte, um outro objeto da presente invenção é uma composição perfumante que compreende:
- 00102 i) como ingrediente perfumante, pelo menos uma microcápsula da invenção, ou de uma suspensão que contém a referida microcápsula da invenção, conforme definido acima;
- 00103 ii) pelo menos um ingrediente selecionado a partir do grupo que consiste de um veículo líquido de perfumaria e uma base de perfumaria; e
- 00104 iii) opcionalmente, pelo menos um adjuvante de perfumaria.
- 00105 Por “veículo de perfumaria”, pretendemos aqui um material líquido que é praticamente neutro do ponto de vista da perfumaria, ou seja, que não altera significativamente as propriedades organolépticas dos ingredientes perfumantes.
- 00106 Como veículo de perfumaria podemos citar, como exemplos não limitativos, um sistema emulsionante, isto é, um sistema solvente e surfactante, ou um solvente geralmente utilizado em perfumaria. Uma descrição detalhada da natureza e do tipo de solventes normalmente utilizados em perfumaria não pode ser exaustiva. No entanto, pode-se citar, como exemplo não limitativo, os solventes, tais como dipropilenoglicol, ftalato de dietila, miristato de isopropila, benzoato de benzila, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol ou citrato de etila, que são os mais comumente utilizados. Para as composições que compreendem tanto um veículo de perfumaria quanto uma base de perfumaria, outros veículos de perfumaria apropriados, além daqueles anteriormente especificados, podem ser também o etanol, misturas de água / etanol, limoneno ou outros terpenos, isoparafinas, tais como aquelas conhecidas sob a marca registada Isopar® (fabricante: Exxon Chemical) ou éteres de glicol e ésteres de éter de glicol, tais como os conhecidos sob a marca registada Dowanol® (fabricante: Dow Chemical Company).
- 00107 Por “base de perfumaria” pretendemos aqui uma composição que compreende pelo menos um coingrediente perfumante, tal como definido acima. A expressão “adjuvante de perfumaria” é conforme definido acima.
- 00108 Uma composição da invenção que consiste em pelo menos uma microcápsula da invenção e pelo menos um veículo de perfumaria representa uma concretização particular da invenção, bem como uma composição perfumante que compreende pelo menos uma microcápsula da invenção, pelo menos um veículo de perfumaria, pelo menos uma base de perfumaria e, opcionalmente, pelo menos um adjuvante de perfumaria.
- 00109 É oportuno mencionar aqui que a possibilidade de se ter, nas composições acima

mencionadas, mais do que uma microcápsula da invenção é importante, pois permite à / ao perfumista preparar acordes, perfumes que possuem a tonalidade odorífera de vários compostos da invenção, criando assim novas ferramentas para seu trabalho.

- 00110 Além disso, as microcápsulas núcleo-revestimento da invenção podem também ser vantajosamente utilizadas em todos os campos da perfumaria moderna, isto é, a perfumaria funcional ou fina, para transmitir ou modificar, de forma positiva, o cheiro de um produto de consumo ao qual são adicionadas as referidas microcápsulas do invento. Consequentemente, um produto de consumo perfumante que compreende:
- 00111 i) como ingrediente perfumante, pelo menos uma microcápsula da invenção, conforme definido acima; e
- 00112 ii) uma base de perfumaria de consumo;
- 00113 é também um objeto da presente invenção.
- 00114 O composto da invenção pode ser adicionado como tal ou como parte da composição perfumante da invenção.
- 00115 Por uma questão de clareza, deve ser mencionado que, por “produto de consumo perfumante” pretende-se um produto de consumo que é esperado proporcionar pelo menos um efeito perfumante, em outras palavras, é um produto de consumo perfumado. Por uma questão de clareza, deve ser mencionado que, por “base de perfumaria de consumo” pretendemos a formulação funcional, bem como, opcionalmente, agentes de benefício adicional, que correspondem a um produto de consumo que é compatível com os ingredientes perfumantes e é esperado transferir um odor agradável à superfície à qual é aplicado (por exemplo, pele, cabelo, tecido ou superfície doméstica). Em outras palavras, um produto de consumo perfumante, de acordo com a invenção, compreende a formulação funcional, bem como, opcionalmente, agentes de benefício adicional, que correspondem ao produto de consumo desejado, por exemplo, um detergente ou um purificador de ar, e uma quantidade olfativa eficaz, de pelo menos uma microcápsula da invenção.
- 00116 A natureza e o tipo dos constituintes da base de perfumaria de consumo não justificam uma descrição mais detalhada aqui, a qual, em todo caso, não seria exaustiva, sendo o perito capaz de selecioná-los com base no seu conhecimento geral, e de acordo com a natureza e o efeito desejado do referido produto.
- 00117 Exemplos não limitativos de base de perfumaria de consumo adequada podem ser um perfume, como um perfume fino, uma colônia ou uma loção pós-barba; um produto de cuidado de tecido, tal como um detergente líquido ou sólido, um amaciante de roupas,

uma desodorizador de tecidos, uma água de passar, um papel ou um alvejante; um produto de cuidados do corpo, como um produto de cuidado do cabelo (por exemplo, um xampu, um preparado de coloração ou um spray de cabelo), uma preparação cosmética (por exemplo, um creme hidratante ou um desodorante ou antitranspirante), ou um produto de cuidados da pele (por exemplo, um sabonete perfumado, mousse, óleo ou gel para banheira ou ducha, ou um produto de higiene); um produto desodorizador do ar, como um ambientador ou um ambientador em pó “pronto para usar”; ou um produto para uso doméstico, como um tecido para limpeza, um detergente de louça ou detergente para superfície rígida.

- 00118 De acordo com uma concretização da invenção, a base de perfumaria fina ou funcional está sob a forma de um produto para tecido, para uso doméstico ou para o cabelo, como um amaciante de tecidos, um detergente ou um xampu.
- 00119 As proporções em que as microcápsulas, de acordo com a invenção, podem ser incorporadas nos vários artigos ou composições acima mencionadas, variam dentro de uma ampla gama de valores. Estes valores dependem da natureza do artigo a ser perfumado e do efeito organoléptico desejado, bem como da natureza dos coingredientes numa determinada base, quando as microcápsulas, de acordo com a invenção, são misturadas com coingredientes perfumantes, solventes ou aditivos comumente utilizados na técnica.
- 00120 Por exemplo, no caso de composições perfumantes, as concentrações usuais são da ordem de 0,1% a 50%, em peso, ou ainda mais, das microcápsulas da invenção, com base no peso da composição em que elas são incorporadas. Concentrações inferiores a estas, tais como na ordem de 0,01% a 5%, em peso, podem ser usadas quando estas microcápsulas são incorporadas em artigos perfumados, sendo o percentual em relação ao peso do artigo.

## **EXEMPLOS**

- 00121 O invento agora será descrito em maior detalhe por meio dos exemplos seguintes, em que as abreviaturas têm o significado usual na técnica, sendo as temperaturas indicadas em graus Celsius (°C).
- 00122 TGA (Análise Termogravimétrica): O teor de sólidos de resinas foi medido com um analisador termogravimétrico (Mettler-Toledo TGA/SDTA851<sup>®</sup>) equipado com uma microbalança (precisão: 1 µg) e um forno de precisão com um volume interno de 35 ml, sob um fluxo constante de hidrogênio de 20 ml / min. A resina (10 mg) foi introduzida no

recipiente de alumínio de 40  $\mu$ l. A medição iniciou a 25 °C até 100 °C, a intervalos de 5 °C / min, permaneceu a 100 °C, durante 1 h, e, finalmente, a 200 °C, a intervalos de 10 °C / min. O teor de sólidos foi determinado calculando-se a razão entre o peso da amostra (patamar) e o peso inicial no cadiño.

- 00123 O desempenho da cápsula foi avaliado a 50 °C (Figuras 1a-6a) e 280 °C (Figuras 6b-10b) ou 300 °C (Figuras 9a-10b) com um analisador termogravimétrico semelhante. A evaporação do perfume foi medida como uma função do tempo. As microcápsulas de dispersão (10 mg) foram introduzidas no recipiente de alumina de 70  $\mu$ l. A medição a 50 °C começou a partir de 25 °C até 50 °C, a intervalos de 5 °C / min, e, em seguida, permaneceu a 50 °C, durante 4 h. A medição da temperatura a 280 °C começou a partir de 25 °C até 280 °C, a intervalos de 5 °C / min, e, em seguida, permaneceu a 280 °C, durante 1 hora e 5 minutos. A medição a 300 °C começou a partir de 25 °C até 300 °C, a intervalos de 5 °C / min, e, em seguida, permaneceu a 300 °C, durante 1 h. A evaporação mais lenta do óleo essencial com um perfil de longa duração foi relacionado a uma cápsula mais estável.
- 00124 TOF-MS (Espectrometria de Massas por Tempo de Voo): A análise das composições de resina foi realizada por cromatografia líquida, com um detector de TOF-MS (TOF alta resolução > 10000, *Agilent 1200 HPLC system Agilent G1969A MS TOF system* composto por uma fonte multimodo APCI (Ionização Química a Pressão Atmosférica) + ESI (Ionização por Electrospray)) composto por um gerenciador binário de solvente (ou bomba G1312b) e um amostrador automático (g1329a). Esse detector de TOF pode analisar o produto com uma massa molecular superior a 3.000 g / mol. As análises foram realizadas em solução aquosa de ácido fórmico a 0,1%, em peso, à temperatura ambiente, sem colunas. Método Padrão: pré-mistura de água: ácido fórmico a 0,1% (Biosolve nº 23244125 ULC / MSD lote 550361). HPLC: 0,5 ml / min, volume de injeção: 1  $\mu$ l com amostrador com placa de poços (sem coluna), temperatura do termostato: 60 °C ( $\pm$  0,1 °C). Uma medição em branco foi realizada entre cada amostra.
- 00125 MSD (Detector Espectrométrico de Massas): Ionização por Electrospray multimodo (ESI) + APCI Pos LCMSD TOF High Résolution 3 ppm acq. Fonte: Modo positivo, tensão de alimentação 2.000 V, cap V 2.500 V, Corona 4  $\mu$ A, gás de secagem N<sub>2</sub>, 5 l / min, a 325 °C, nebulizador 30 psig, a 200 °C. Fragmentor: 140 a 320 V. Limites de varredura: 103 a 3.000, padrão on-line para o ajuste de massa.
- 00126 SEC (Cromatografia por Exclusão Molecular): As soluções de resinas (0,5%, em peso)

foram analisadas por cromatografia de exclusão molecular em ácido fórmico a 0,1%, em peso, e solução aquosa de acetato de amônio a 0,05 M (fase móvel, pH = 4,70). As análises foram realizadas a 30 °C, com um fluxo de 0,45 ml / min, usando um equipamento *ThermoFinnigan Surveyor LC-Pump* e amostrador automático (20 µl injetado). A coluna usada foi fornecida pela TOSOH BIOSCIENCE (*TSKgel Super AW2500*, 6,0 milímetros ID, 15,0 cm de comprimento, resina de polivinil). Os pesos moleculares foram medidos por meio do detector *ThermoFinnigan Surveyor UV / VIS* e um detector de índice de refração *SpectraSystem RI-150* (35 °C). Os detectores foram calibrados com poli(etilenoglicol) padrão de 106 a 1.982 g / mol.

00127 Materiais: 2,2-dimetoxietanal (DME), oxalaldeído (glioxal, GY) e ácido 2-oxoacético (ácido glioxílico, AGY) foram utilizados como soluções aquosas a 60%, 40% e 50% p / p, respectivamente. Foram utilizados 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (melamina, M), ureia e 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina (guanazola, T, pureza = 88,6%), conforme recebidas. Foi utilizado Ambergum® 1221 como uma solução a 2% p / p em água. Alcapsol 144 a 20% p / p foi dissolvido em água. Hidróxido de sódio (NaOH) a 30% p / p foi dissolvido em água. Ácido nítrico foi utilizado como uma solução a 30% p / p em água. Foi utilizado ácido fórmico (Aldrich, Suiça), conforme recebido.

#### Exemplo 1

00128 Preparação dos oligômeros, de acordo com a invenção

00129 *Composição oligomérica nº 1:* Num balão de fundo redondo de 50 ml, ureia (2,66 g), 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (1,86 g), 2,2-dimetoxiacetaldeído (60% p / p em água, 2,54 g) e oxalaldeído (40% p / p em água, 8,58 g) foram adicionados em água desmineralizada (20,00 g). O pH, entre 5,80 e 6,00, foi ajustado com hidróxido de sódio (30% p / p em água, 0,36 g) entre pH = 9 e 10. A mistura foi aquecida a 60 °C, durante 20 minutos, para resultar numa solução (pH = 6,70 a 7,00). Em seguida, foi adicionado ácido nítrico (30% p / p em água, 2,00 g) para corrigir o pH para 4,50 a 4,70.

Composto	Quantidade (g)	n (mol)	eq.	Razão M / U	Razão GY / DME	Razão NH <sub>2</sub> <sub>tot</sub> /CHO <sub>tot</sub>
Melamina	1,86	14,7	1	1 / 3	4 / 1	1 / 1
Ureia	2,66	44,3	3			
DME	2,54	14,7	1			
GY	8,58	59,1	4			

00130 *Composição oligomérica nº 2:* Num balão de fundo redondo de 50 ml, oxalaldeído (40% p / p em água, 2,11 g), 2,2-dimetoxiacetaldeído (60% p / p em água, 1,68 g), ácido 2-

oxoacético (50% p / p em água, 0,72 g) e 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (1,11 g) foram adicionados em água desmineralizada (1,90 g). O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (30% p / p em água, 1,04 g) entre 2,47 a 9,56. A mistura foi aquecida a 45 °C, durante 25 minutos, para resultar numa solução (pH = 9,10). Em seguida, foi adicionada água desmineralizada (8,35 g), e a resina foi agitada durante 5 minutos (pH = 9,09).

Composto	Quantidade (g)	n (mol)	Razão GY / DME / AGY	Razão $\text{NH}_{2\text{tot}}/\text{CHO}_{\text{tot}}$
DME	1,68	9,69	3 / 2 / 1	1 / 1,65
GY	2,11	14,55		
AGY	0,72	4,85		
Melamina	1,11	8,78		

00131 *Composição oligomérica nº 3:* Em um balão de fundo redondo de 50 ml, ureia (2,66 g), 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (1,86 g), 2,2-dimetoxiacetaldeído (60% p / p em água, 2,54 g) e oxalaldeído (40% p / p em água, 3,76 g) foram adicionados em água desmineralizada (20,00 g). O pH de 5,50 foi ajustado com hidróxido de sódio (30% p / p em água, 0,10 g) para um pH = 9,20. A mistura foi aquecida a 60 °C, durante 20 minutos, para resultar numa solução (pH = 6,70 a 7,00). Em seguida, foi adicionado ácido nítrico (30% p / p em água, 2,00 g) para corrigir o pH para 4,50.

Composto	Quantidade (g)	n (mmol)	eq.	Razão M / U	Razão GY / DME	Razão $\text{NH}_{2\text{tot}}/\text{CHO}_{\text{tot}}$
Melamina	1,86	14,7	1	1 / 3	1,77 / 1	2 / 1
Ureia	2,66	44,3	3			
DME	2,54	14,7	1			
GY	3,76	25,9	1,77			

00132 *Composição oligomérica nº 4:* Em um balão de fundo redondo de 50 ml, oxalaldeído (40% p / p em água, 0,87 g), 2,2-dimetoxiacetaldeído (60% p / p em água, 1,38 g), ácido 2-oxoacético (50% p / p em água, 0,59 g) e glutaraldeído (25% p / p em água, 2,37 g) e 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (0,91 g) foram adicionados em água desmineralizada (1,60 g). O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (30% p / p em água, 0,89 g) de 2,21 a 9,45. A mistura foi aquecida a 45 °C, durante 25 minutos, para resultar numa solução (pH = 8,73). Em seguida, foi adicionada água desmineralizada (6,80 g), e a resina foi agitada durante 5 min.

Composto	Quantidade (g)	n (mmol)	Razão $\text{NH}_{2\text{tot}}/\text{CHO}_{\text{tot}}$
DME	1,38	7,96	1 / 1,65

GY	0,87	6,00	
Glutaraldeído	2,37	5,93	
AGY	0,59	3,99	
Melamina	0,91	7,22	

00133 *Composição oligomérica nº 5:* Em um balão de fundo redondo de 50 ml, oxalaldeído (40% p / p em água, 1,90 g), 2,2-dimetoxiacetaldeído (60% p / p em água, 1,68 g), ácido 2-oxoacético (50% p / p em água, 0,72 g) e glutaraldeído (25% p / p em água, 0,58 g) e 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (1,11 g) foram adicionados em água desmineralizada (1,90 g). O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (30% p / p em água, 0,87 g) de 2,21 a 9,45. A mistura foi aquecida a 45 °C, durante 25 minutos, para resultar numa solução (pH = 8,73). Em seguida, foi adicionada água desmineralizada (8,40 g), e a resina foi agitada durante 5 min.

Composto	Quantidade (g)	n (mmol)	Razão NH <sub>2</sub> <sub>tot</sub> /CHO <sub>tot</sub>
DME	1,68	9,69	1 / 1,65
GY	1,90	13,10	
Glutaraldeído	0,58	1,45	
AGY	0,72	4,86	
Melamina	1,11	8,80	

### Exemplo 2

00134 Preparação de microcápsulas com poliisocianatos

00135 *Composição do óleo de perfume:*

Matéria-prima	Quantidade (g)
Romascone <sup>® 1)</sup>	4,0
Verdox <sup>® 2)</sup>	4,0
Lorysia <sup>® 3)</sup>	4,0
Lilial <sup>® 4)</sup>	4,0
Salicilato de hexila	4,0

00136 1) 2,2-dimetil-6-metileno-1-ciclohexanocarboxilato; fabricante: Firmenich SA, Genebra, Suíça

00137 2) Acetato de 2-terc-butil-1-ciclohexil; fabricante: International Flavors & Fragrances, EUA

00138 3) acetato de 4-(1,1-dimetiletil)-1-ciclohexil; fabricante: Firmenich SA, Genebra, Suíça

00139 4) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; fabricante: Givaudan SA, Vernier, Suíça

00140 A: *Preparação de microcápsulas com a composição oligomérica nº 1*

00141 Protocolo geral: A solução da composição oligomérica nº 1 (38 g) foi dissolvida numa solução de Ambergum<sup>®</sup> 1221 (um “poliol”) e guanazola (um composto diamino C<sub>1-4</sub>).

Uma solução de óleo de perfume e de poli-isocianato foi adicionada e emulsionada com o Ultra-Turrax, a 24.000 rpm, durante 2 minutos (pH = 5,00 a 5,60). A mistura de reação foi aquecida a 60 °C ou 80 °C, durante 4 horas, em seguida arrefecida à temperatura ambiente (pH = 5,00 a 5,50). A suspensão de microcápsulas foi neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio (30%, em peso, em água).

- 00142 *Microcápsulas 1:* microcápsulas preparadas na presença de Desmodur® N100, como poli-isocianato e de Ambergum® 1221, como poliol

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,8%, em peso, em água)	38	6,8
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	60	0,8
Guanazola	4	2,7
Óleo de perfume	40	26,6
Desmodur® N100 (um poli-isocianato)	7,45	5,0
Água	para equilibrar	58,1
Total	150,17	100

- 00143 *Microcápsulas 2:* microcápsulas preparadas na presença de Desmodur® N100, como poli-isocianato, e Blanose™ 12M8P, como poliol

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,8
Poliol (Blanose™ 12M8P, 2%, em peso, em água)	45	0,8
Guanazola	3	2,7
Óleo de perfume	30	26,6
Desmodur® N100 (um poli-isocianato)	5,6	5,0
Água	para equilibrar	58,1
Total	112,7	100

- 00144 *Microcápsulas 3:* microcápsulas preparadas na presença de diisocianato de hexametileno

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,9
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
Guanazola	3	2,7
Óleo de perfume	30	27,1
Diisocianato de hexametileno	3,93	3,5
Água	para equilibrar	59,0
Total	110,74	100

- 00145 *Microcápsulas 4:* microcápsulas preparadas na presença de Takenate® D-110N

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,5
Poliol (Ambergum 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8

Guanazola	3	2,5
Óleo de perfume	30	25,4
Takenate® D-110N	10,9	9,2
Água	para equilibrar	55,6
Total	118,1	100

00146 *Microcápsulas 5: microcápsulas preparadas na presença de diisocianato de isoforona*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,6
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
Guanazola	3	2,5
Óleo de perfume	30	25,8
Diisocianato de isoforona	9	7,7
Água	para equilibrar	56,6
Total	116,2	100

00147 *B: Preparação de microcápsulas com a composição oligomérica nº 2*

00148 Protocolo geral: Uma solução da composição oligomérica nº 2 (16,9 g) foi colocada num reator de 200 ml, na presença de guanazola (um composto diamino C<sub>1-4</sub>, 0,98 g) e água desmineralizada (32,5 g, pH = 9,00 a 9,50). Uma solução de óleo de perfume e poli-isocianato (21,00 g) foi adicionada e emulsionada com o Ultra-Turrax, entre 21.500 e 24.000 rpm, durante 2 minutos (pH = 8,50 a 9,00). O pH foi ajustado para 5,00 a 5,50 com ácido fórmico (30% p / p, em água). A mistura de reação foi aquecida a 60 °C, durante 4 h, arrefecida à temperatura ambiente (pH = 5,50 a 6,00). A suspensão de microcápsulas foi neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio (30%, em peso, em água).

00149 *Microcápsulas 6: microcápsulas preparadas na presença de Desmodur® N100*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	16,9	4,5
Guanazola	0,98	1,3
Óleo de perfume	21,0	28,6
Desmodur® N100 (um poli-isocianato)	1,81	2,5
Ácido fórmico (30%, em peso, em água)	0,14	0,06
Água	para equilibrar	63,04
Total	73,44	100

00150 *Microcápsulas 7: microcápsulas preparadas na presença de diisocianato de isoforona*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	16,9	4,5
Guanazola	0,98	1,3
Óleo de perfume	21,0	28,4

Diisocianato de isoforona	2,17	2,9
Ácido fórmico (30%, em peso, em água)	0,18	0,07
Água	para equilibrar	62,83
Total	73,86	100

00151 *Microcápsulas 8:* microcápsulas preparadas na presença de diisocianato de hexametileno

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	17,0	4,5
Guanazola	0,98	1,3
Óleo de perfume	21,0	28,6
Diisocianato de hexametileno	1,64	2,2
Ácido fórmico (30%, em peso, em água)	0,19	0,08
Água	para equilibrar	63,32
Total	73,46	100

00152 *Microcápsulas 9:* microcápsulas preparadas na presença de Takenate® D-110N

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	16,9	4,5
Guanazola	0,98	1,3
Óleo de perfume	21,0	28,3
Takenate® D-110N	2,64	3,6
Ácido fórmico (30%, em peso, em água)	0,16	0,06
Água	para equilibrar	62,24
Total	74,33	100

00153 *Microcápsulas 10:* microcápsulas preparadas na presença de Takenate® D-110N, como poli-isocianato, e Ambergum® 1221, como poliol

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	33,97	4,4
Guanazola	1,96	1,3
Óleo de perfume	42,0	28,0
Takenate® D-110N (um poli-isocianato)	5,28	3,5
Ácido fórmico (30%, em peso, em água)	0,42	0,08
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	66,38	0,89
Água	para equilibrar	61,83
Total	150,01	100

00154 *Microcápsulas 11:* microcápsulas preparadas na presença de Takenate® D-110N, como poliisocianato, Ambergum® 1221, como poliol, e carbonato de guanidina, como um composto diamino

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	16,63	4,37

Carbonato de guanidina	0,89	1,19
Óleo de perfume	21,00	28,1
Takenate® D-110N (um poli-isocianato)	2,64	3,54
Ácido fórmico (30%, em peso, em água)	0,21	0,08
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	33,19	0,89
Água	para equilibrar	61,83
Total	74,56	100

- 00155 *C: Preparação de microcápsulas com a composição oligomérica nº 3*
- 00156 Protocolo geral: A solução da composição oligomérica nº 3 (32,9 g) foi dissolvida numa solução de Ambergum® 1221 (um “poliol”) e guanazola (um composto diamino C<sub>1-4</sub>). Uma solução de óleo de perfume e de poli-isocianato foi adicionada e emulsionada com o Ultra-Turrax, a 24.000 rpm, durante 2 minutos (pH = 5,00 a 5,60). A mistura de reação foi aquecida a 60 °C, durante 4 horas, em seguida, arrefecida à temperatura ambiente (pH = 5,00 a 5,50).
- 00157 *Microcápsulas 12: microcápsulas preparadas na presença de Takenate® D-110N, como poli-isocianato, e de Ambergum® 1221, como poliol*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 3 (24,8%, em peso, em água)	32,9	5,4
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	60	0,8
Guanazola	4	2,6
Óleo de perfume	40	26,4
Takenate® D-110N (um poli-isocianato)	14,54	9,6
Água	para equilibrar	55,2
Total	151,44	100

- 00158 *D: Preparação das microcápsulas 13 com a composição oligomérica nº 4*
- 00159 Protocolo geral: A solução da composição oligomérica nº 4 (15,41 g) foi dissolvida numa solução de Ambergum® 1221 (um “poliol”) e guanazola (um composto diamino C<sub>1-4</sub>). Uma solução de óleo de perfume e de poli-isocianato foi adicionada e emulsionada com o Ultra-Turrax, a 24.000 rpm, durante 2 minutos (pH = 5,22). A mistura de reação foi aquecida a 45 °C, durante 1 h, a 60 °C, durante 1 h, a 80 °C, durante 3 h, e, finalmente, arrefecida à temperatura ambiente (pH = 5,00 a 5,50).
- 00160 *Microcápsulas 13: microcápsulas preparadas na presença de Takenate® D-110N, como poli-isocianato, e Ambergum® 1221, como poliol*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 4 (21,0%, em peso, em água)	15,41	4,62
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	27,22	0,78
Guanazola	0,80	1,14

Óleo de perfume	25,83	36,87
Takenate® D-110N (um poli-isocianato)	2,17	3,10
Água	para equilibrar	53,49
Total	70,06	100

- 00161 *E: Preparação das microcápsulas 14 com a composição oligomérica nº 5*
- 00162 Protocolo geral: A solução da composição oligomérica nº 5 (xxx g) foi dissolvida numa solução de Ambergum® 1221 (um “poliol”) e guanazola (um composto diamino C<sub>1-4</sub>). Uma solução de óleo de perfume e de poli-isocianato foi adicionada e emulsionada com o Ultra-Turrax, a xxx rpm, durante xxx min (pH = 5,00-5,60). A mistura de reação foi aquecida a 45 °C, durante 1 h, a 60 °C, durante 1 h, a 80 °C, durante 3 h, e, finalmente, arrefecida à temperatura ambiente (pH = 5,00 a 5,50).
- 00163 *Microcápsulas 14: microcápsulas preparadas na presença de Takenate® D-110N, como poli-isocianato, e Ambergum® 1221, como poliol*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 5 (21,2%, em peso, em água)	17,16	4,84
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	33,19	0,88
Guanazola	0,98	1,30
Óleo de perfume	21,00	27,93
Takenate® D-110N (um poli-isocianato)	2,64	3,51
Água	para equilibrar	61,54
Total	75,18	100

### Exemplo 3

- 00164 Preparação de microcápsulas com polioxirano
- 00165 *A: Preparação de microcápsulas com a composição oligomérica nº 1*
- 00166 Protocolo geral: A solução da composição oligomérica nº 1 (38 g) foi dissolvida numa solução de Ambergum® 1221 (um “poliol”) e guanazola (um “composto diamino C<sub>1-4</sub>”). Uma solução de óleo de perfume e polioxirano foi adicionada e emulsionada com o Ultra-Turrax, a 24.000 rpm, durante 2 minutos (pH = 5,00 a 5,60). A mistura de reação foi aquecida a 60 °C ou 80 °C, durante 4 horas, em seguida, arrefecida à temperatura ambiente (pH = 5,00 a 5,50). A suspensão de microcápsulas foi neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio (30%, em peso, em água).
- 00167 *Microcápsulas 15: microcápsulas preparadas na presença de éter diglicidílico de etilenoglicol (um polioxirano)*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,7
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
Guanazola	3	2,6

00168	Óleo de perfume	30	26,4
	Éter diglicidílico de etilenoglicol (um polioxirano)	7	6,2
	Água	para equilibrar	57,3
	Total	113,6	100

00168 *Microcápsulas 16:* a mistura de reação foi aquecida a 80 °C, durante 4 horas

	Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
	Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,7
	Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
	Guanazola	3,0	2,6
	Óleo de perfume	30,0	26,4
00169	Éter diglicidílico de etilenoglicol (um polioxirano)	7,0	6,2
	Água	para equilibrar	57,3
	Total	113,6	100

00169 *Microcápsulas 17:* microcápsulas preparadas na presença de éter diglicidílico de resorcinol

	Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
	Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,6
	Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
	Guanazola	3,0	2,6
	Óleo de perfume	30,0	25,9
00170	Éter diglicidílico de resorcinol (um polioxirano)	9,0	7,8
	Água	para equilibrar	56,3
	Total	115,9	100

00170 *Microcápsulas 18:* microcápsulas preparadas na presença de éter diglicidílico de resorcinol, a 80 °C, durante 4 h

	Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
	Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,6
	Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
	Guanazola	3,0	2,6
	Óleo de perfume	30	25,9
00171	Éter diglicidílico de resorcinol (um polioxirano)	9,0	7,8
	Água	para equilibrar	56,3
	Total	115,8	100

00171 *Microcápsulas 19:* microcápsulas preparadas na presença de éter diglicidílico de trimetilolpropano

	Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
	Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,7
	Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
	Guanazola	3	2,6

Óleo de perfume	30	26,1
Éter diglicidílico de trimetilolpropano (um polioxirano)	8,1	7,0
Água	para equilibrar	56,8
Total	115,1	100

00172 *Microcápsulas 20:* microcápsulas preparadas na presença de éter diglicidílico de trimetilolpropano, a 80 °C, durante 4 h

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	6,7
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	45	0,8
Guanazola	3	2,6
Óleo de perfume	30	26,1
Éter diglicidílico de trimetilolpropano (um polioxirano)	8,1	7,0
Água	para equilibrar	56,8
Total	115,0	100

00173 *B: Preparação de microcápsulas com a composição oligomérica nº 2*

00174 *Microcápsulas 21:* A composição oligomérica nº 2 (16,9 g) foi colocada num reator de 200 ml, na presença de guanazola (um “composto diamino C<sub>1-4</sub>”, 0,98 g) e água desmineralizada (32,5 g, pH = 8,33). Uma solução de óleo de perfume (21,00 g) e éter diglicidílico de trimetilolpropano (1,97 g) foi adicionada e emulsionada com o Ultra-Turrax, a 24.000 rpm, durante 2 minutos (pH = 7,75). O pH foi ajustado com ácido fórmico (30%, p / p, em água, 0,16 g, pH = 5,34). A mistura de reação foi aquecida a 80 °C, durante 4 h, e, finalmente, arrefecida à temperatura ambiente (pH = 5,67). A suspensão de microcápsulas foi neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio (30%, em peso, em água).

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	16,9	4,5
Guanazola	0,98	1,3
Óleo de perfume	21,0	28,5
Éter diglicidílico de trimetilolpropano (um polioxirano)	1,97	2,7
Ácido fórmico (30%, em peso, em água)	0,14	0,06
Água	para equilibrar	62,94
Total	73,61	100

#### Exemplo 4

00175 Microcápsulas, de acordo com o estado da técnica (comparação)

00176 *A: microcápsulas obtidas utilizando a composição oligomérica e o processo de invenção do estado da técnica PCT/IB2011/052700*

00177 *Microcápsula Comparativa 1:* preparação com a composição oligomérica nº 1

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	38	7,1
Poliol (Ambergum® 1221, 2%, em peso, em água)	60	0,8
Guanazola	4	2,8
Óleo de perfume	40	28
Água	para equilibrar	61,3
Total	142,68	100

00178 *Microcápsula Comparativa 2: preparação com a composição oligomérica nº 1 e Blanose™ 12M8P (um “poliol”, 2% p / p, em água, 45,00 g), utilizado em vez de Ambergum® 1221*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 1 (26,9%, em peso, em água)	28,5	7,2
Poliol (Blanose™ 12M8P, 2%, em peso, em água)	45	0,8
Guanazola	3	2,8
Óleo de perfume	30	28,0
Água	para equilibrar	61,2
Total	107,1	100

00179 *Microcápsula Comparativa 3: preparação com a composição oligomérica nº 2*

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Composição oligomérica nº 2 (19,6%, em peso, em água)	16,9	4,6
Guanazola	0,98	1,4
Óleo de perfume	21,0	29,3
Ácido fórmico	0,24	0,1
Água	para equilibrar	64,6
Total	71,73	100

00180 *B: microcápsulas obtidas utilizando a composição oligomérica e o processo de invenção do estado da técnica WO 2009/100553*

00181 *Composição oligomérica: de acordo com o estado da técnica WO 2009/100553*

00182 Em um balão de fundo redondo de 250 ml, melamina (11,2 g, 89 mmol) e DME (30,8 g, 178 mmol) foram dissolvidos em água (3,7 g, 205 mmol). O pH foi ajustado com 0,27 g de hidróxido de sódio (pH = 9,53). A mistura foi aquecida a 60 °C, durante 2 h, para resultar numa solução. Em seguida, foi adicionado ácido fórmico (1,02 g, 22 mmol) para corrigir o pH em 4,50. The mistura foi aquecida a 60 °C, durante 4h. A solução foi armazenada no refrigerador (pH = 4,23). M = 350 g / mol (medida por SEC).

00183 Tabela: Razão dos vários materiais de partida

Composto	Quantidade (g)	n (mol)	eq.	Razão NH <sub>2</sub> <sub>tot</sub> /CHO <sub>tot</sub>
Melamina	11,2	89	1	3 / 2
DME	30,8	178	2	

00184 *Cápsulas comparativas 4:* Em um reator de 200 ml, foram dissolvidos em água (25,00 g) e adicionados à composição oligomérica (5,51 g), agente estabilizante coloidal (Gantrez AN-119BF, 0,81 g) e poliol (2 g, resorcinol, 30%, em água). Foi adicionado óleo de perfume (20,00 g) e a mistura de reação foi cisalhada com Ultra-Turrax, a 21.000 rpm, durante 2 minutos. A mistura de reação foi, então, agitada a 300 rpm e aquecida a 45 °C, durante 1 h, em seguida, a 60 °C, durante 1 hora, e, finalmente, a 75 °C, durante 3h. A suspensão resultante foi arrefecida (pH = 5,39) e neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio (30%, em água, 0,35 g, pH = 6,70).

Matéria-prima	Quantidade (g)	% (p / p)
Agente estabilizante coloidal (Gantrez® AN-119BF)	0,81	1,5
Poliol (Resorcinol, 30%, em água)	2,00	1,1
Água desmineralizada	para equilibrar	56,4
Composição oligomérica (~ 53,9%, em água)	5,51	4,2
Óleo de perfume	20,00	36,8
Total	53,67	100

### Exemplo 5

00185 Foram adicionadas soluções aquosas de copolímeros catiônicos às cápsulas aniónicas, ao término da síntese. Os copolímeros são listados abaixo.

Código	Copolímeros	Fornecedor	Solução em água (% em peso)	M (g / mol)	Atividade catiônica (meq / g)
<b>A</b>	Salcare SC 60	BASF	3	1.000.000	1,9
<b>B</b>	Luviquat PQ 11	BASF	20	1.000.000	0,8
<b>C</b>	Luviquat Excellence	BASF	40	40.000	6,1
<b>D</b>	Luviquat FC 550	BASF	40	80.000	3,3
<b>E</b>	Luviquat FC 370	BASF	40	100.000	2,0
<b>F</b>	Luviquat Style	BASF	20	400.000	3,0
<b>G</b>	Sensomer CI 50	Lubrizol	32	2.000.000	desconhecida
<b>H</b>	Sensomer CT 400	Lubrizol	1,2	desconhecida	3,0
<b>I</b>	Sensomer CT 250	Lubrizol	1,2	desconhecida	1,9
<b>J</b>	Jaguar C17	Rhodia	1	desconhecida	desconhecida
<b>K</b>	Jaguar C162	Rhodia	1	desconhecida	desconhecida
<b>L</b>	Jaguar Excel	Rhodia	1	desconhecida	desconhecida
<b>M</b>	Jaguar C14 S	Rhodia	1	desconhecida	desconhecida

00186 Diferentes quantidades de soluções de copolímero foram adicionados a 5 g de dispersões de microcápsulas, e o potencial zeta das dispersões foi medido. A menor concentração de cada copolímero que resulta numa diferença de potencial positivo foi registrada abaixo.

00187 Na presença de microcápsulas 10:

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

00188 Na presença da microcápsula 12:

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

Exemplo 600189 Uso em aplicação de microcápsulas da invenção00190 • *Aplicação para lavagem do corpo*00191 Tabela: Formulação para lavagem do corpo

Ingredientes	% p / p
1. Água deionizada	58,40
2. Carbopol® Aqua CC Polymer	8,00
Polímero reticulado poliacrilato-1 (Noveon)	
3. Ácido cítrico (solução aquosa a 40%)	0,50
4. Zetesol AO 328 U	25,00
Pareth Sulfato de sódio C12-C15 (Zschimmer & Schwarz)	
5. Tego® Betain F 50	4,00
Cocoamidopropil betáína (Goldschmidt AG)	
6. Glydant™ Plus Liquid	0,10
DMDM hidantoína e Butilcarbamato de iodopropinila (Lonza)	
7. Cloreto de Sódio (solução aquosa a 20%)	4,00

00192 As cápsulas foram adicionadas à formulação de lavagem do corpo para se obter uma concentração de perfume de 0,2% p / p. As dispersões foram armazenados à temperatura ambiente, durante 24 horas. A formulação de lavagem do corpo (1 ml) foi diluída em água (4 ml) e, em seguida, extraiu-se com iso-octano contendo 1,4-dibromobenzeno como padrão interno (5 ml). As soluções orgânicas são então analisadas por CG para medir a fuga de perfume. Os resultados sobre a fuga de óleo das microcápsulas (%) são obtidos a partir da equação 1:

00193 Fuga de óleo (%) =  $100 \times (\text{massa de óleo detectada na fase aquosa}) / (\text{massa de óleo introduzida na dispersão}) (1)$ 

00194 Os valores correspondentes são apresentados na tabela a seguir, com uma margem de erro de 5%:

Exemplo	Microcápsula s	$t_0$	25 °C						40 °C					
			1 <sup>a</sup> s	2 <sup>a</sup> s	4 <sup>a</sup> s	8 <sup>a</sup> s	12 <sup>a</sup> s	1 <sup>a</sup> s	2 <sup>a</sup> s	4 <sup>a</sup> s	8 <sup>a</sup> s	12 <sup>a</sup> s		
2A	1	2	2	0,5	1	2	1	2	0,4	2	1	1		
	2	2	0	2	2	1	2	0	1	2	1	2		
	3	1	2	3	3	5	7	9	9	7	11	13		
	4	2	1	2	1	1	2	1	1	1	1	2		
	5	2	3	3	6	7		20	17	17	17	24		
2B	6	2	2	2	2	1	1	2	2	3	2	1		
	7	2	16	16	24	--	--	54	62	--	--	--		
	8	2	5	7	7	10	10	15	25	24	30	--		
	9	1	1	1	2	2	1	1	2	2	2	1		
	10	0	0	--	--	--	--							
	11	0	0	--	--	--	--							
2E	14	0	0	--	--	--	--							
3A	18	2	27	31	--	--	--	34	40	--	--	--		
4	Microcápsula comparativa 1	4	90	--	--	--	--	100	--	--	--	--		
	Microcápsula comparativa 2	2	75	--	--	--	--	44	--	--	--	--		
	Microcápsula comparativa 3	2	76	--	--	--	--	95	--	--	--	--		
	Microcápsula comparativa 4	42	--	--	--	--	--	100	--	--	--	--		

00195 s = semana / -- = medição interrompida

00196 Como pode ser visto, todas as microcápsulas da invenção são mais estáveis em relação à fuga de óleo durante o armazenamento, quando comparadas com as microcápsulas do estado da técnica, que são livres de  $\text{CH}_2\text{O}$ .

00197 • *Aplicação amaciante*

00198 As microcápsulas foram diluídas em um amaciante de tecido (composição: 16,5% de Stepantex® VK90 (Stepan), 0,2% de cloreto de cálcio, 83,3% de água) para se obter uma concentração de perfume de 0,8% p / p. As dispersões foram armazenadas à temperatura ambiente, durante 24 horas. Uma parte do amaciante (1 ml) foi diluída em água (4 ml) e, em seguida, extraiu-se com iso-octano (5 ml) contendo 1,4-dibromobenzeno como padrão interno (150 mg / l). As soluções orgânicas foram, em seguida, analisadas por CG para medir a fuga de perfume. Os resultados sobre a fuga de óleo das microcápsulas (%) são obtidos a partir da equação 1. Os valores

correspondentes são apresentados na tabela a seguir.

Microcápsula s	t <sub>0</sub>	25 °C					40 °C				
		1 <sup>a</sup> s	2 <sup>a</sup> s	4 <sup>a</sup> s	8 <sup>a</sup> s	12 <sup>a</sup> s	1 <sup>a</sup> s	2 <sup>a</sup> s	4 <sup>a</sup> s	8 <sup>a</sup> s	12 <sup>a</sup> s
<b>1</b>	0	2	0	0	1	0	1	1	0	2	3
<b>6</b>	0	0	0	0	0	0	3	3	4	5	9
<b>10</b>	0	0	--	--	--	--	0	--	--	--	--
<b>11</b>	0	0	--	--	--	--	0	--	--	--	--
<b>14</b>	0	0	--	--	--	--	0	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 1	4	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 2	4	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 3	2	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--
Microcápsula comparativa 4	94	100	--	--	--	--	100	--	--	--	--

00199 s = semana / -- = medição interrompida

00200 Como pode ser visto a partir da Tabela 3B, todas as microcápsulas da invenção são mais estáveis em relação à fuga de óleo, durante o armazenamento, quando comparadas com as microcápsulas do estado da técnica, que são livres de CH<sub>2</sub>O.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma microcápsula núcleo-revestimento, o referido processo compreender as etapas de:
  - 1) preparação de uma composição oligomérica que compreende o produto de reação de, ou que pode ser obtida por reação conjunta de:
    - a) um componente de poliamina sob a forma de melamina ou de uma mistura de melamina e pelo menos um composto C<sub>1-4</sub> que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>;
    - b) um componente aldeído sob a forma de uma mistura de gioxal, um 2,2-dialcoxietanal C<sub>4-6</sub> e, opcionalmente, um gioxalato, tendo a referida mistura uma razão molar gioxal / 2,2-dialcoxietanal C<sub>4-6</sub> compreendida entre 1 / 1 e 10 / 1; e
    - c) um catalisador ácido prótico;
  - 2) preparação de uma dispersão óleo-em-água, em que o tamanho da gota está compreendido entre 1 e 600 µm, e compreendendo:
    - i) um óleo;
    - ii) um meio aquoso;
    - iii) pelo menos uma composição oligomérica, conforme obtida na etapa 1);
    - iv) pelo menos um agente de reticulação escolhido dentre:
      - A) di ou triisocianatos C<sub>4-C<sub>12</sub></sub> aromáticos ou alifáticos e seus biuretos, triuretos, trímeros e aduto de trimetilolpropano; e / ou
      - B) um composto di ou trioxirano de fórmula
 
$$A-(\text{oxiran-2-ilmetil})_n$$

**caracterizado** por n representar 2 ou 3 e A representa um grupo C<sub>2-C<sub>6</sub></sub>, opcionalmente, compreendendo de 2 a 6 átomos de nitrogênio e / ou oxigênio;
  - v) opcionalmente, um composto C<sub>1-4</sub>, que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub>;
  - 3) aquecimento da referida dispersão;
  - 4) arrefecimento da referida dispersão; e
  - 5) opcionalmente, secagem da dispersão final, para obtenção da microcápsula núcleo-revestimento secada.
  2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dispersão compreende:
    - entre 10% e 50% de óleo;
    - entre 1% e 20% da composição oligomérica;

entre 0,5% e 15% de pelo menos um agente de reticulação, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o meio aquoso compreende entre 0% e 5% de pelo menos um agente estabilizante e entre 0% e 10% de pelo menos um poliol, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da dispersão.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que o referido agente estabilizante é um surfactante iônico e o referido poliol é um poliol polimérico alifático.

5. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o referido componente de poliamina é uma mistura de melamina e pelo menos um composto escolhido dentre ureia, 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamina e suas misturas, e a razão molar de melamina / composto C<sub>1-4</sub> que compreende dois grupos funcionais NH<sub>2</sub> compreendida entre 2 / 1 e 1 / 3.

6. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o referido componente aldeído é um mistura de gioxal e pelo menos de um gioxalato, 2,2-dimetoxi-etanal e misturas dos mesmos, e tem uma razão molar de gioxal / 2,2-dialcoxietanal compreendida entre 2,2 / 1 e 6,5 / 1 e a razão molar de gioxal / gioxalato está compreendida entre 4 / 1 e 1 / 1.

7. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que é adicionada uma quantidade de pelo menos um polímero catiônico compreendida entre 0% e 60%, sendo o percentual expresso em p / p, em relação ao peso total da resina.

8. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o referido di ou triisocianato é selecionado dentre diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno, diisocianato de tolueno, um aduto trimetilolpropano de diisocianato de tolueno, um aduto trimetilolpropano diisocianato de xilileno, um trímero de diisocianato de hexametileno, um trímero de diisocianato de isoforona, um aduto trimetilolpropano de diisocianato de hexametileno ou um biureto de diisocianato de hexametileno.

9. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o referido composto di ou trioxirano é selecionado dentre 1,3,5-tris(oxiran-2-ilmetil)-1,3,5-triazinano-2,4,6-triona, 4-(oxiran-2-ilmetoxi)-N,N-bis(oxiran-2-

ilmetil)-anilina, 1,3-bis(oxiran-2-ilmetoxi)benzeno, 1,2-bis(oxiran-2-ilmetoxi)etano e 2,2'-(2-etyl-2-((oxiran-2-ilmetoxi)metil)propano-1,3-diil)bis(oxi)bis(metileno)dioxirano.

10. Dispersão de microcápsula núcleo-revestimento ou a microcápsula núcleo-revestimento seca, **caracterizado** pelo fato de que pode ser obtida por um processo conforme definido em quaisquer das reivindicações 1 a 9.

11. Composição perfumante **caracterizado** pelo fato de compreender:

- i) como ingrediente perfumante, pelo menos uma microcápsula da invenção, ou uma suspensão contendo a referida microcápsula do invento, conforme definido na reivindicação 10;
- ii) pelo menos um ingrediente selecionado dentre o grupo que consiste de um veículo de perfumaria líquido e uma base de perfumaria; e
- iii) opcionalmente, pelo menos um adjuvante de perfumaria.

12. Produto de consumo perfumante, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

- i) como ingrediente perfumante, pelo menos uma microcápsula núcleo-revestimento, conforme definida na reivindicação 10; e
- ii) uma base de perfumaria.

13. Produto de consumo perfumante, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a base de perfumaria é um perfume, um produto de cuidado de tecido, um produto de cuidado do corpo, um produto de cuidados do ar ou de um produto de cuidados da casa.

14. Produto de consumo perfumante, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que o referido:

perfume é um perfume fino, uma colônia ou uma loção pós-barba;

produto de cuidado do tecido é um detergente líquido ou sólido, um amaciante de roupas, uma desodorizador de tecido, uma água de passar, um papel ou um alvejante; produto de cuidado do corpo é um produto de cuidado do cabelo, uma preparação cosmética ou um produto de cuidados da pele;

produto de tratamento de ar é um purificador de ar ou um purificador de ar em pó “pronto para uso”;

produto para cuidados domiciliários é um lenço, um detergente para louça ou um detergente de superfície dura.