



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0514050-1 B1

(22) Data do Depósito: 25/07/2005

(45) Data de Concessão: 23/01/2018



(54) Título: PARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS OU SUBSTRATOS MODIFICADOS COM AS DITAS PARTÍCULAS, E POLI-ISOCIANATOS PARCIALMENTE MODIFICADOS

(51) Int.Cl.: B01J 13/16; C08G 18/80

(52) CPC: B01J 13/16,C08G 18/8064

(30) Prioridade Unionista: 04/08/2004 EP 04 103755.7

(73) Titular(es): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

(72) Inventor(es): TORSTEN KULKE; GUNNAR ENGELMANN; GERALD RAFLER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS, PROCESSO PARA SUA
PREPARAÇÃO, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE
COMPOSTOS OU SUBSTRATOS MODIFICADOS COM AS DITAS
PARTÍCULAS, E POLI-ISOCIANATOS PARCIALMENTE
MODIFICADOS"**.

[001] A presente invenção se refere a partículas ou cápsulas funcionalizadas, tendo uma configuração casca/núcleo, onde a casca polimérica compreende uma matriz de poliuretano ou poliuréia. As partículas podem ser usadas como microrrecipientes para encapsular diferentes substâncias. Elas são portadoras de radicais que são capazes de se ligar permanentemente à superfície de substratos, tais como produtos têxteis, pêlos humanos ou papel. A invenção se refere ainda à preparação das partículas funcionalizadas.

[002] A técnica de microencapsulação tem atingido importância crescente, pois este método permite que substâncias em vários estados de agregação sejam encerradas. As microcápsulas têm sido usadas como veículos para várias substâncias diferentes, tais como, por exemplo, tintas de impressão e corantes, substâncias odoríferas ou saporíferas, formulações farmacologicamente ativas, reagentes químicos e agentes protetores de plantas.

[003] Uma outra vantagem de encapsular compostos ativos é que os compostos ativos que são imiscíveis entre si ou incompatíveis entre si podem ser combinados. A encapsulação de compostos ativos pode ser vantajosa também para reduzir o incômodo de odores no caso de compostos ativos intensivos em odor. Uma outra vantagem importante da encapsulação é que desta forma é possível conseguir a liberação do composto ativo de uma maneira controlada com respeito ao tempo e à quantidade (ação de depósito). Como resultado deste efeito de "liberação lenta", o composto ativo pode permanecer ativo durante um

período de tempo mais longo e pode ser desta forma mais bem utilizado, o número de aplicações necessárias pode ser diminuído, e assim sendo, finalmente, a quantidade total do composto ativo a ser aplicada pode ser reduzida.

[004] Inúmeros processos mecânicos e químicos para fabricar as cápsulas já foram descritos e usados, por exemplo, J. E. Vandegaer, "Microencapsulation", Plenum-Press, New York-London; 1974. A preparação é conduzida adequadamente por polimerização interfacial, na qual um ou mais monômeros polimerizam na interface entre uma fase dispersada e uma fase contínua, para formar uma casca ao redor da fase dispersada. Um tipo específico de polimerização interfacial é a polimerização interfacial por condensação. A casca polimérica se forma na interface entre uma fase oleosa e uma fase aquosa, como resultado da reação entre um reagente solúvel em água (na fase aquosa) e um reagente solúvel em óleo (na fase oleosa). A polimerização interfacial por condensação é conduzida usualmente com reagentes solúveis em óleo, tais como poli-isocianatos, cloretos de ácido carboxílico, e cloreto de ácido polissulfônico, e reagentes solúveis em água, tais como poliaminas ou álcoois poli-ídricos, para formar cápsulas que têm uma matriz de poliuréia, poliamida ou polissulfonamida.

[005] A polimerização interfacial por condensação foi aplicada para encapsular um núcleo hidrofóbico ou oleoso, formando uma dispersão de óleo-em-água, e causando a polimerização ao redor de cada gotícula de óleo dispersada. Foram desenvolvidos métodos para realizar esta reação a fim de permitir uma encapsulação razoavelmente satisfatória.

[006] Recentemente, microcápsulas que contêm substâncias ativas foram aplicadas também na indústria têxtil. As microcápsulas permitem, por exemplo, que fragrâncias e perfumes ou substâncias

antimicrobianas sejam encapsuladas. Tais agentes são liberados e conferem fragrância ou um efeito antimicrobiano ao material têxtil acabado, para reduzir ou impedir odores desagradáveis em virtude da transpiração. Além disso, os produtos têxteis podem ser acabados com microcápsulas que contêm materiais de mudança de fases para termorregulação (Outlast®). Em aplicações têxteis, deseja-se que o efeito conferido se mantenha de forma permanente. Conseqüentemente, as microcápsulas devem se ligar permanentemente ao produto têxtil e resistir a repetidos ciclos de lavagem durante o uso do vestuário.

[007] A presente invenção se refere conseqüentemente a partículas funcionalizadas que têm cascas e núcleos completamente formados, compreendendo uma matriz de poliuretano ou poliuréia, obtida por polimerização de adição interfacial de (i) pelo menos um derivado de poli-isocianato selecionado no grupo de poli-isocianatos parcialmente bloqueados, e poli-isocianatos parcialmente modificados com grupos reativos à fibra, e (ii) pelo menos uma poliamina ou álcool poli-ídrico, sendo que as ditas partículas funcionalizadas são capazes de se ligar química ou fisicamente a um substrato.

[008] Os grupos isocianato bloqueados ou modificados atuam como grupos-âncora, para se ligarem permanentemente às partículas, por exemplo, ao material de fibra têxtil.

[009] Os poli-isocianatos bloqueados e os poli-isocianatos parcialmente modificados com grupos reativos de fibras, que formam as partículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção, podem ser preparados, por exemplo, a partir de um poli-isocianato aromático, um poli-isocianato alifático aromático, um poli-isocianato alicíclico, ou um poliiisocianato alifático. O isocianato específico selecionado não está limitado pelo peso molecular. Ele pode ser um assim denominado isocianato monomérico, ou ele pode ser um

isocianato oligomérico.

[0010] Os exemplos de poli-isocianatos aromáticos incluem diisocianatos, tais como 1,4-diisocianato de fenileno, 1,3-diisocianato de fenileno, 4,4'-diisocianato de difenila, 1,5-diisocianato de naftaleno, 2,2'-, 2,4'- ou 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 2,4- ou 2,6-diisocianato de toluileno (TDI), 4,4'-diisocianato de toluidina, e 4,4'-diisocianato de difenil-éter; e triisocianatos tais como triisocianato de 4,4',4''-trifenil-metano, 1,3,5-triisocianato-benzeno, 2,4,6-triisocianato-tolueno, e 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-difenil-metano.

[0011] Os exemplos de poli-isocianatos alifáticos aromáticos incluem diisocianatos, tais como 1,3- ou 1,4-diisocianato de xilileno (XDI) ou misturas dos mesmos, e 1,3- ou 1,4-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benzeno ou misturas dos mesmos, e triisocianatos tal como 1,3,5-triisocianato de metilbenzeno.

[0012] Os exemplos de poli-isocianatos alicíclicos incluem diisocianatos tais como 1,3-diisocianato de ciclopenteno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, isocianato de 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexila (diisocianato de isoforona ou IPDI), 4,4'-metilenobis-(isocianato de ciclohexila) (H₁₂MDI ou DESMODUR W, disponível na Bayer), 2,4'-metilenobis-(isocianato de ciclohexila), diisocianato de metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de metil-2,6-ciclohexano, e 1,3- ou 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, e triisocianatos tais como 1,3,5-triisocianato-ciclohexano, 1,3,5-trimetil-isocianato-ciclohexano, 2-(3-isocianato-propil)-2,5-di(isocianato-metil)-biciclo(2.2.1)-heptano, 2-(3-isocianato-propil)-2,6-di(isocianato-metil)-biciclo(2.2.1)-heptano, 3-(3-isocianato-propil)-2,5-di(isocianato-metil)-biciclo(2.2.1)-heptano, 5-(2-isocianato-etil)-2-isocianato-metil-3-(3-isocianato-propil)-biciclo(2.2.1)-heptano, 6-(2-isocianato-etil)-2-isocianato-metil-3-(3-isocianato-propil)-biciclo(2.2.1)-heptano, 5-(2-isocianato-etil)-2-isocianato-metil-2-(3-

isocianato-propil)-biciclo(2.2.1)-heptano, e 6-(2-isocianato-etil)-2-isocianato-metil)-2-(3-isocianato-propil)-biciclo(2.2.1)-heptano.

[0013] Os exemplos de poli-isocianatos alifáticos incluem diisocianatos tais como diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecano, diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de 1,2-butileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de 1,3-butileno, 2,4,4- ou 2,2,4-diisocianato de trimetil-hexametileno, e caproato de 2,6-diisocianato-metila, e poli-isocianatos tais como triisocianato de éster de lisina, 1,4,8-triisocianato-octano, 1,6,11-triisocianato-undecano, 1,8-diisocianato-4-isocianato-metil-octano, 1,3,6-triisocianato-hexano, e 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-isocianato-metil-octano.

[0014] De preferência, o poli-isocianato corresponde a um di- ou triisocianato, especialmente um diisocianato, tal como 2,4-diisocianato de toluileno (TDI), isocianato de 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexila (IPDI), 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexila) (H₁₂MDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), e diisocianato de 1,4-xilileno (XDI).

[0015] Dentro do contexto da presente invenção, poli-isocianatos bloqueados significam poli-isocianatos nos quais apenas uma parte dos grupos isocianato é reagida com o precursor do grupo bloqueador. Dentro do contexto da presente invenção, poli-isocianatos parcialmente modificados com um grupo reativo à fibra significam poli-isocianatos nos quais apenas uma parte dos grupos isocianato é reagida com o precursor do grupo reativo à fibra. A outra parte dos grupos isocianato dos ditos derivados de poli-isocianatos, que permanece não-bloqueada ou não-modificada, é consumida durante a polimerização de adição interfacial e forma a casca polimérica das micropartículas.

[0016] Em virtude do número de grupos isocianato dentro da molécula do poli-isocianato, suscetível a tais reações de bloqueamento ou modificação, são obtidas misturas estatísticas de derivados de poli-isocianatos variadamente bloqueados ou modificados, tais como derivados monossubstituídos e pequenas quantidades do derivado dissubstituído, além do poli-isocianato não-reagido. A distribuição estatística dos derivados possíveis e do poli-isocianato não-reagido depende da quantidade do precursor do grupo bloqueador ou do precursor do grupo reativo à fibra aplicada para a reação de derivação do poli-isocianato. As quantidades apropriadas do precursor do grupo bloqueador ou do precursor do grupo reativo da fibra são, por exemplo, 1 a 80% em mol, de preferência 5 a 30% em mol, e especialmente, 10 a 20% em mol, com base na quantidade estequiométrica dos grupos isocianato dentro da molécula do poli-isocianato.

[0017] Os isocianatos bloqueados estão descritos na literatura. Uma revisão abrangente sobre isocianatos bloqueados é fornecida, por exemplo, por D. A. Wicks, Z. W. Wicks, "Progress in Organic Coatings", 36 (1999), 148-172.

[0018] Os isocianatos bloqueados são preparados usualmente pela reação do grupo isocianato com um composto com hidrogênio ativo como precursor do grupo bloqueador. A preparação dos poli-isocianatos parcialmente bloqueados é conduzida conseqüentemente por aplicação de menos do que a quantidade estequiométrica do precursor do grupo bloqueador, como indicado acima.

[0019] Os precursores de grupos bloqueadores que entram em consideração para a preparação dos polisiocianatos parcialmente bloqueados são, por exemplo, compostos de metileno ativo, tais como ésteres do ácido malônico (malonato de dimetila, malonato de dietila, malonato de t-butil-metila, malonato de di-t-butila, malonato de

isopropilideno), aceto-acetatos (aceto-acetato de etila), β -dicetonas (2,4-pentanodiona), e ciano-acetatos; bissulfitos, tais como bissulfito de sódio; fenóis tais como 4-nitro-fenol, 4-bromo-fenol, ácido 2- ou 4-hidróxi-benzóico, salicilato de metila, 4-hidróxi-benzoato de metila, 4-hidróxi-benzoato de benzila, hidróxi-benzoato de 2-etil-hexila, 2-[(dimetil-amino)-metil]-fenol, 2-[(dimetil-amino)-metil]-nonil-fenol e ácido bis-(4-hidróxi-fenil)-acético; piridinóis tais como 3-hidróxi-piridina, 8-hidróxi-quinolina, 2-cloro-3-piridinol e 2- e 8-quinolinóis; tiofenóis, tal como tiofenol; mercaptopiridinas, tal como 2-mercaptopiridina; álcoois tais como álcool 2-etil-hexílico, álcool 2-octílico, álcool n-butílico, álcool furfurílico, álcool ciclohexílico, álcool benzílico, álcool 2-etóxi-etílico, álcool 2-etóxi-etóxi-etílico, álcool 2-etil-hexilóxi-etílico, álcool 2-butóxi-etílico, álcool 2-butóxi-etóxi-etílico, N,N-dibutil-glicolamida, N-morfolino-etanol, 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, 3-oxazolidinoetanol, 2-(hidróxi-metil)-piridina, 2-hidróxi-etil-trimetil-silano, e ácido 12-hidróxi-esteárico; outros agentes com funcionalidade hidróxi, tais como N-hidróxi-succinimida, N-hidróxi-ftalimida, e trifenil-silanol; mercaptanas tais como hexil-mercaptana, dodecil-mercaptana, 3-mercaptopropil-trimetóxi-silano, e 2-mercptoetil--trimetil-silano; oximas tais como acetona-oxima, 2-heptanona-oxima, 2,2,6,6-tetrametil-ciclohexanona-oxima, diisopropil-cetona-oxima, metil-t-butyl-cetona-oxima, diisobutil-cetona-oxima, metil-isobutil-cetona-oxima, metil-isopropil-cetona-oxima, ciclohexanona-oxima, metil-etil-cetona-oxima (butan-2-ona-oxima), metil-2,4-dimetil-pentil-cetona-oxima, metil-3-etil-heptil-cetona-oxima, metil-isoamil-cetona-oxima e metil-n-amil-cetona-oxima; amidas tais como acetanilida e N-metil-acetanilida; amidas cíclicas tais como caprolactama, 2-pirrolidona, 6-metil-2-piperidona e 3,6-dialquil-2,5-piperazinodionas; imidas tais como succinimida; imidazóis tais como imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-metil-imidazol, e 2-isopropil-imidazol; amidinas e compostos afins tais como 1,4,5,6-tetraidropirimidina, 2,4-

dimetil-imidazolina, 4-metil-imidazolina, 2-fenil-imidazolina, 4-metil-2-fenil-imidazolina e guanidina; pirazóis tais como pirazol, 3-metil-pirazol, e 3,5-dimetil-pirazol; triazóis tais como 1,2,4-triazol e benzotriazol; aminas tais como N-metil-anilina, difenil-amina, 2,2,6,6-tetrametil-piperidina, 4-(dometil-amino)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidinil)-amina, diisopropil-amina, 2,2,4- e 2,2,5-trimetil-hexametileno-amina, N-isopropil-ciclohexil-amina, N-metil-hexil-amina, dicitlohexil-amina, piperidina, 2,6-dimetil-piperidina, bis-(3,5,5-trimetil-ciclohexil)-amina, etilenoimina, ácido amino-capróico, 3-amino-propil-trietóxi-silano, 3-amino-propil-trimetóxi-silano, 3-amino-propil-metil-dietóxi-silano, 3-amino-propil-tris-[2-(2-metóxi-etóxi)-etóxi]-silano, 3-(2-aminoetilamino)-propil-trimetóxi-silano, 3-(2-aminoetilamino)-propil-metil-dimetóxi-silano, 3-(2-amino-etil-amino)-etil-amino]-propil-trimetóxi-silano, amino-metil-trimetil-silano, e enaminas; benzoxazolona; 3,1-benzoxazina-2,4-diona e metacrilo-hidroxamato de benzila.

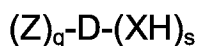
[0020] Os precursores de grupos bloqueadores preferidos são oximas, tais como butano-2-on-oxima; imidazóis, tal como imidazol e aminas, tal como 3-amino-propil-trietóxi-silano.

[0021] Os grupos reativos de fibras são conhecidos na técnica de corantes reativos de fibras e estão descritos, por exemplo, em Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", volume 6, páginas 1-209, Academic Press, New York, Londres, 1972, ou nos documentos n^{os} EP-A-625.549 e US-A-5.684.138. Os grupos reativos de fibras apropriados incluem também derivados epóxidos e seus precursores e acrilatos.

[0022] A preparação dos poli-isocianatos parcialmente modificados com um grupo reativo à fibra é conduzida por conversão de menos do que a quantidade estequiométrica do precursor de grupo reativo de fibra com o poli-isocianato, em um solvente inerte, conforme seja o

caso. O precursor de grupo reativo à fibra contém pelo menos um grupo nucleofílico, tal como um grupo amina ou hidroxila, que é suscetível a reagir com o radical isocianato, para formar um grupo uréia ou uretana, ligando desta forma o grupo reativo da fibra de forma covalente ao poli-isocianato. A reação é conduzida à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas em uma faixa entre, por exemplo, 20 e 120 °C, de preferência 20 a 80 °C.

[0023] Os precursores de grupos reativos de fibras, que são levados em consideração para a preparação dos poli-isocianatos parcialmente modificados com grupos reativos de fibras, são, por exemplo, compostos da fórmula



onde

D é um radical orgânico alifático ou aromático,

Z é um radical reativo de fibra,

X é oxigênio, enxofre, ou um radical -NR-, e R é hidrogênio ou alquila de C₁-C₄ não-substituída ou substituída, e

q e s são, um independentemente do outro, um número 1, 2 ou 3.

[0024] Os radicais alquila de C₁-C₄ que são levados em consideração para R são, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, t-butila e isobutila, de preferência metila e etila, e especialmente, metila. Os radicais alquila podem ser substituídos adicionalmente com, por exemplo, hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi, de preferência hidróxi, sulfo, sulfato ou carbóxi.

[0025] De preferência, X é um radical -NR-.

[0026] De preferência, R é hidrogênio, metila ou etila, e especialmente, hidrogênio.

[0027] De preferência, X é o radical -NR- e R é hidrogênio.

[0028] De preferência, q é o número 1 ou 2.

- [0029] De preferência, s é o número 1 ou 2.
- [0030] De preferência, q e s são o número 1.
- [0031] De preferência, D é um radical da série do benzeno ou naftaleno.
- [0032] De preferência, D é um radical da série do benzeno ou naftaleno, X é o radical -NR- e R é hidrogênio, e q e s são o número 1.
- [0033] Os substituintes apropriados para D no significado de um radical da série do benzeno ou naftaleno são, por exemplo, os seguintes: alquila de C₁-C₄, que deve ser entendida como significando metila, etila n-propila ou isopropila, n-butila, iso-butila, sec-butila ou t-butila; alcóxi de C₁-C₄ que deve ser entendido como significando metóxi, etóxi, n-propóxi ou iso-propóxi, ou n-butóxi, iso-butóxi, sec-butóxi ou t-butóxi; fenóxi; alcanoil-amino de C₂-C₆ que é não-substituído ou substituído na porção alquila por alcóxi de C₁-C₄, por exemplo, acetil-amino, metóxi-acetil-amino, ou propionil-amino; benzoil-amino que é não-substituído ou substituído na porção fenila por sulfo, halogênio, alquila de C₁-C₄ ou alcóxi de C₁-C₄; alcoxicarbonil-amino de C₁-C₆ que é não-substituído ou substituído na porção alquila por alquila de C₁-C₄ ou alcóxi de C₁-C₄; fenóxi-carbonil-amino que é não-substituído ou substituído na porção fenila por alquila de C₁-C₄ ou alcóxi de C₁-C₄; alcoxicarbonila de C₁-C₄, por exemplo, metóxi-carbonila ou etóxi-carbonila; trifluoro-metila; nitro; ciano; halogênio que deve ser geralmente entendido como significando, por exemplo, flúor, bromo, ou particularmente, cloro; ureído; carboxila; sulfo; sulfo-metila; carbamoíla; carbamido; sulfamoíla; N-fenil-sulfamoíla ou N-C₁-C₄-alquil-N-fenil-sulfamoíla, que são não-substituídos ou substituídos na porção fenila por sulfo ou carboxila; e metila ou etil-sulfonila.
- [0034] Os radicais reativos de fibras Z devem ser entendidos como significando aqueles que são capazes de reagir com os grupos

hidroxila da celulose, os grupos amino, carboxila, hidroxila e tiol de lã e seda, ou com os grupos amino e possivelmente carboxila de poliamidas sintéticas, para formar ligações químicas covalentes. Os radicais reativos de fibras Z são, via de regra, ligados ao radical D diretamente ou por intermédio de um membro de ponte. Os radicais reativos de fibras Z apropriados são, por exemplo, aqueles que contêm pelo menos um substituinte que pode ser dividido em um radical alifático, aromático ou heterocíclico, ou onde os radicais mencionados contêm um radical que é capaz de reagir com o material da fibra, como por exemplo, um radical vinila.

[0035] O radical reativo de fibra Z corresponde à fórmula



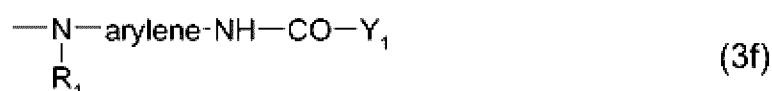
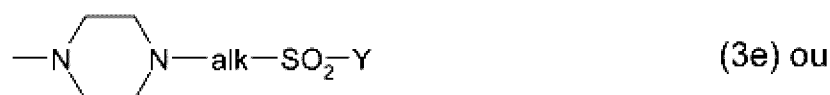
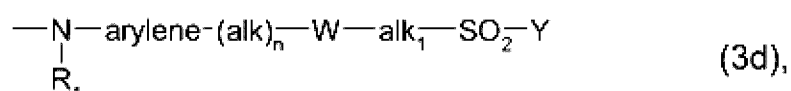
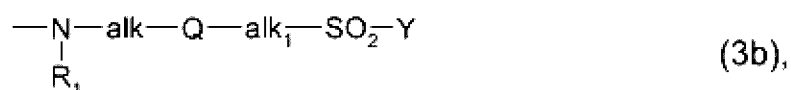
onde

Hal é cloro ou bromo,

X₁ é halogênio, 3-carbóxi-piridin-1-ila ou 3-carbamoil-piridin-1-ila,

T₁ tem, independentemente, as mesmas definições que X₁, ou é um substituinte não reativo à fibra, ou um radical reativo à fibra da

fórmula (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) ou (3f)



onde

R_1 , R_{1a} e R_{1b} são, cada um, independentemente dos outros, hidrogênio ou alquila de C_1 - C_4 ,

R_2 é hidrogênio; alquila de C_1 - C_4 não-substituída ou substituída por hidróxi, sulfo, sulfato, carbóxi ou por ciano; ou um

radical $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$.

R_3 é hidrogênio, hidróxi, sulfo, sulfato, carbóxi, ciano, halogênio, alcóxicarbonila de C_1 - C_4 , alcanoilóxi de C_1 - C_4 , carbamoila ou um grupo $\text{---SO}_2\text{---Y}$, alq ou alq_1 são, cada um, independentemente do outro, alqueno de C_1 - C_6 linear ou ramificado,

arileno é um radical fenileno ou naftileno não-substituído ou substituído por sulfo, carbóxi, alquila de C_1 - C_4 , alcóxi de C_1 - C_4 ou por

halogênio,

Q é um radical -O- ou -NR₁-, onde R₁ é como definido acima,

W é um grupo -SO₂-NR₂-, -CONR₂- ou -NR₂CO-, onde R₂ é como definido acima,

Y é vinila ou um radical -CH₂-CH₂-U e U é um grupo removível sob condições alcalinas,

Y₁ é um grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal ou -C(Hal)=CH₂ e Hal é cloro ou bromo, e

l e m são, cada um independentemente do outro, um número inteiro entre 1 e 2, e n é um número 0 ou 1, e

X₂ é halogênio ou alquilsulfonila de C₁-C₄,

X₃ é halogênio ou alquila de C₁-C₄, e

T₂ é hidrogênio, ciano ou halogênio.

[0036] Um grupo U que pode ser dividido sob condições alcalinas é, por exemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-alquila de C₁-C₄ ou -OSO₂-N(alquila de C₁-C₄)₂. U é, de preferência, um grupo da fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, OCO-C₆H₅, ou -OPO₃H₂, particularmente -Cl ou -OSO₃H, e particularmente, de preferência, -OSO₃H.

[0037] Os exemplos de radicais Y apropriados são, conseqüentemente, vinila, β-bromo-etila ou β-cloro-etila., β-acetóxi-etila, β-benzoilóxi-etila, β-fosfato-etila, β-sulfato-etila e β-tiosulfato-etila. Y é, de preferência, vinila, β-cloro-etila.ou β-sulfato-etila, e particularmente, vinila ou β-sulfato-etila.

[0038] R₁, R_{1a} e R_{1b} são, de preferência, um independentemente dos outros, hidrogênio, metila ou etila, e especialmente, hidrogênio.

[0039] R₂ é, de preferência, hidrogênio ou alquila de C₁-C₄, como por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, sec-butila, ou t-butila, e especialmente, hidrogênio, metila ou etila. R₂ é,

mais especialmente, hidrogênio.

[0040] R_3 é, de preferência, hidrogênio.

[0041] l e m são, de preferência, um independentemente do outro, um número 2, 3 ou 4, e especialmente, um número 2 ou 3.

[0042] Mais especialmente, l é o número 3 e m é o número 2.

[0043] Os substituintes T_1 , que não são reativos à fibra, são, por exemplo, os seguintes radicais:

hidroxila;

alcóxi de C_1-C_4 , como por exemplo, metóxi, etóxi, n- ou isopropóxi, ou n-, sec-, iso- ou t-butóxi, particularmente metóxi ou etóxi; os radicais mencionados são não-substituídos ou substituídos na porção alquila com, por exemplo, alcóxi de C_1-C_4 , hidroxila, sulfo ou carboxila;

alquiltio de C_1-C_4 , como por exemplo, metil-tio, etil-tio, n- ou isopropil-tio, ou n-butil-tio; os radicais mencionados são não-substituídos ou substituídos na porção alquila com, por exemplo, alcóxi de C_1-C_4 , hidroxila, sulfo ou carboxila;

amino;

N-mono- ou N,N-dialquil(C_1-C_6)-amino, de preferência, N-mono- ou N,N-dialquil(C_1-C_4)-amino; os radicais mencionados são não-substituídos, não-interrompidos ou interrompidos na porção alquila por oxigênio ou substituídos na porção alquila com, por exemplo, alcanoilamino de C_2-C_4 , alcóxi de C_1-C_4 , hidroxila, sulfo, sulfato, carboxila, ciano, carbamoíla ou sulfamoíla; os exemplos são N-metil-amino, N-etil-amino, N-propil-amino, N,N-dimetil-amino, ou N,N-dietil-amino, N- β -hidróxi-etil-amino, N,N-di- β -hidróxi-etil-amino, N-2-(β -hidróxi-etóxi)-etil-amino, N-2-[2-(β -hidróxi-etóxi)-etóxi]-etil-amino, N- β -sulfato-etil-amino, N- β -sulfo-etil-amino, N-carbóxi-metil-amino, N- β -carboxietilamino, N- α,β -dicarboxietilamino, N- α,γ -dicarboxipropilamino, N-etil-N- β -hidróxi-etil-amino, ou N-metil-N- β -hidróxi-etil-amino; ciclo-

alquil(C₅-C₇)-amino, como por exemplo, ciclohexil-amino, que inclui radicais não-substituídos e os radicais substituídos no anel cicloalquila com, por exemplo, alquila de C₁-C₄, particularmente metila ou carboxila;

fenil-amino ou N-alquil(C₁-C₄)-fenil-amino, que inclui radicais não-substituídos ou os radicais substituídos no anel fenila com, por exemplo, alquila de C₁-C₄, alcóxi de C₁-C₄, alcanoilamino de C₂-C₄, carboxila, carbamoíla, sulfo ou halogênio, como por exemplo, 2-, 3- ou 4-cloro-fenil-amino, 2-, 3- ou 4-metil-fenil-amino, 2-, 3- ou 4-metóxi-fenil-amino, 2-, 3- ou 4-sulfo-fenil-amino, 2-, 3- ou 4-dissulfo-fenil-amino, 2-, 3- ou 4-carbóxi-fenil-amino;

naftil-amino que é não-substituído ou substituído no anel naftila com, por exemplo, sulfo, de preferência os radicais substituídos com 1 a 3 grupos sulfo, como por exemplo, 1- ou 2-naftil-amino, 1-sulfo-2-naftil-amino, 1,5-dissulfo-2-naftil-amino ou 4,8-dissulfo-2-naftil-amino;

benzil-amino não-substituído ou substituído na porção fenila com, por exemplo, alquila de C₁-C₄, alcóxi de C₁-C₄, carboxila, sulfo ou halogênio; ou

N-heterociclos que podem ou não conter outros heteroátomos, como por exemplo, morfolino ou piperidin-1-ila.

[0044] T₁ na qualidade de um radical não-reativo à fibra é, de preferência, alcóxi de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, hidróxi, amino; N-mono- ou N,N-dialquil(C₁-C₄)-amino não-substituído ou substituído na porção alquila com hidróxi, sulfato ou sulfo; morfolino; ou fenil-amino ou N-alquil(C₁-C₄)-N-fenil-amino (onde a alquila é não-substituída ou substituída com hidróxi, sulfo ou sulfato), cada um não-substituído ou substituído no anel fenila com sulfo, carbóxi, acetil-amino, cloro, metila ou metóxi; ou naftil-amino não-substituído ou substituído com 1 a 3 grupos sulfo.

[0045] Os radicais T_1 não reativos à fibra especialmente preferidos são amino, N-metil-amino, N-etil-amino, N- β -hidróxi-etil-amino, N-metil-N- β -hidróxi-etil-amino, N-etil-N- β -hidróxi-etil-amino, N,N-di- β -hidróxi-etil-amino, morfolino, 2-, 3- ou 4-carbóxi-fenil-amino, 2-, 3- ou 4-sulfo-fenil-amino ou N-alquil(C_1 - C_4)-N-fenil-amino.

[0046] X_1 é, de preferência, halogênio, por exemplo, flúor, cloro ou bromo, e especialmente, cloro ou flúor.

[0047] T_2 , X_2 e X_3 como halogênio são, por exemplo, flúor, cloro ou bromo, e especialmente, cloro ou flúor.

[0048] X_2 como alquilsulfonila de C_1 - C_4 é, por exemplo, etil-sulfonila ou metil-sulfonila, e especialmente, metil-sulfonila.

[0049] X_3 como alquila de C_1 - C_4 é, por exemplo, metila, etila, n- ou isopropila, n-, iso- ou t-butila, e especialmente, metila.

[0050] X_2 e X_3 são, de preferência, um independentemente do outro, cloro ou flúor.

[0051] T_2 é, de preferência, ciano ou cloro.

[0052] Hal é, de preferência, bromo.

[0053] alq e alq₁ são, cada um, independentemente do outro, por exemplo, um radical metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno ou 1,5-hexileno ou um isômero ramificado dos mesmos.

[0054] alq e alq₁ são, de preferência, cada um, independentemente do outro, um radical alquileno de C_1 - C_4 , e especialmente, um radical etileno ou um radical propileno.

[0055] Arileno é, de preferência, um radical 1,3- ou 1,4-fenileno não-substituído ou substituído com, por exemplo, sulfo, metila, metóxi ou carbóxi, e especialmente, um radical 1,3- ou 1,4-fenileno não-substituído.

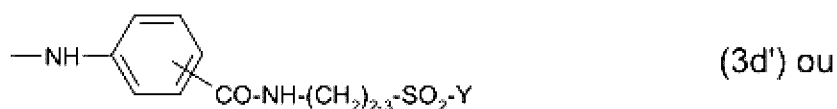
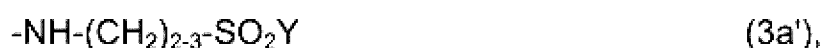
[0056] Q é, de preferência, -NH- ou -O-, e especialmente, -O-.

[0057] W é, de preferência, um grupo da fórmula -CONH- ou -NHCO-, especialmente um grupo da fórmula -CONH-.

[0058] n é, de preferência, o número 0.

[0059] Os radicais reativos das fórmulas (3a) a (3f) são, de preferência, aqueles nos quais W é um grupo da fórmula -CONH-, R₁ é hidrogênio, metila ou etila, R₂ e R₃ são, cada um, hidrogênio, Q é um radical -O- ou -NH-, alq e alq₁, são, cada um, independentemente do outro, etileno ou propileno, arileno é fenileno não-substituído ou substituído com metila, metóxi, carbóxi ou sulfo, Y é vinila ou β-sulfato-etila, Y₁ é -CHBr-CH₂Br ou -CBr=CH₂, e n é o número 0.

[0060] Um radical reativo à fibra presente em D corresponde, de preferência, a um radical da fórmula (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) ou (2f), onde Y é vinila, β-cloro-etila ou β-sulfato-etila, Hal é bromo, R₂ e R_{1a} são hidrogênio, m e l são um número 2 ou 3, X₁ é halogênio, T₁ é alcóxi de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, hidróxi, amino; N-mono- ou N,N-dialquil(C₁-C₄)-amino não-substituído ou substituído na porção alquila com hidróxi, sulfato ou sulfo; morfolino; ou fenil-amino, ou N-alkil(C₁-C₄)-N-fenil-amino (onde a alquila é não-substituída ou substituída com hidróxi, sulfo ou sulfato), cada um não-substituído ou substituído no anel fenila com sulfo, carbóxi, acetil-amino, cloro, metila ou metóxi; ou naftil-amino não-substituído ou substituído com 1 a 3 grupos sulfo, ou é um radical reativo à fibra da fórmula (3a'), (3b'), (3c'), (3d'), ou (3f'), ou





especialmente, (3c') ou (3d'), onde

Y é como definido acima, e

Y₁ é um grupo -CH(Br)-CH₂-Br ou -C(Br)=CH₂.

[0061] No caso do radicais das fórmulas (3a') e (3b'), Y é de preferência β-cloro-etila. No caso dos radicais das fórmulas (3c') e (3d'), Y é de preferência vinila ou β-sulfato-etila.

[0062] Em uma modalidade interessante da presente invenção, os precursores de grupos reativos à fibra, que são levados em consideração para a preparação dos poli-isocianatos parcialmente modificados com grupos reativos de fibras são, por exemplo, compostos da fórmula (1), nos quais

D, como um radical alifático, é um radical alquileno de C₂-C₈, que pode ser interrompido por oxigênio,

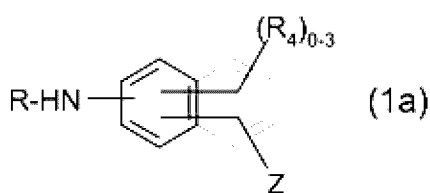
X é como definido e preferido acima, e

Z é um radical da fórmula (2a).

[0063] D, no significado de um radical alquileno de C₂-C₈, é de preferência um radical alquileno de C₂-C₆, especialmente um radical alquileno de C₂-C₄, interrompido por oxigênio, como por exemplo, os radicais -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-, ou -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, especialmente -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-.

[0064] D, no significado de um radical da série do benzeno ou naftaleno, é especialmente um radical fenileno ou naftileno, que é não-substituído ou substituído com pelo menos um substituinte, tal como um, dois ou três substituintes selecionados no grupo de halogênio, alquila de C₁-C₄, alcóxi de C₁-C₄, carbóxi e sulfo.

[0065] De preferência, o precursor do grupo reativo à fibra é um composto da fórmula



onde

R é como definido e preferido acima,

$(R_4)_{0-3}$ denota entre 0 e 3 substituintes idênticos ou diferentes selecionados no grupo de halogênio, alquila de C_1-C_4 , alcóxi de C_1-C_4 , carbóxi e sulfo,

Z é um radical da fórmula (2a), (2c), (2d), (2e) ou (2f) indicado acima, onde

R_{1a} e R_2 são hidrogênio,

Hal é bromo,

Y é vinila, β -cloro-etila ou β -sulfato-etila.

[0066] T_1 é alcóxi de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , hidróxi, amino; N-mono- ou N,N-dialquil(C_1-C_4)-amino não-substituído ou substituído na porção alquila com hidróxi, sulfato ou sulfo; morfolino; ou fenil-amino, ou N-alquil(C_1-C_4)-N-fenil-amino (onde a alquila é não-substituída ou substituída com hidróxi, sulfo ou sulfato), cada um não-substituído ou substituído no anel fenila com sulfo, carbóxi, acetil-amino, cloro, metila ou metóxi; ou naftil-amino não-substituído ou substituído com 1 a 3 grupos sulfo, ou é um radical reativo à fibra da fórmula (3c') ou (3d') indicado acima, e Y é como definido acima.

[0067] X_1 é cloro ou flúor, e

m é um número 2 ou 3.

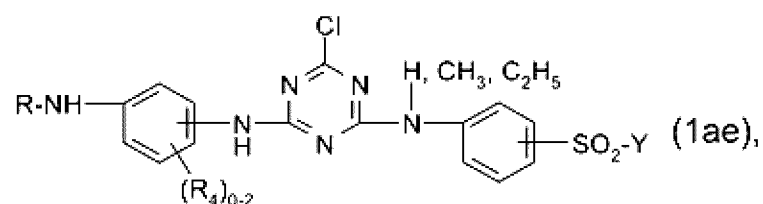
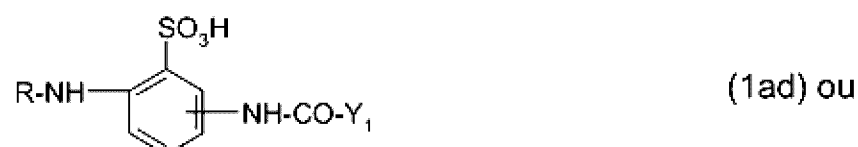
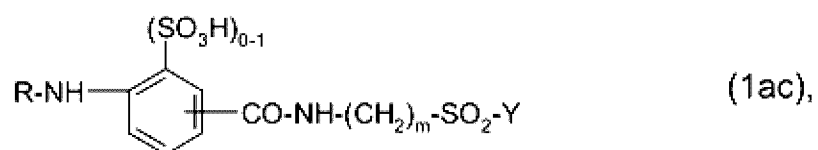
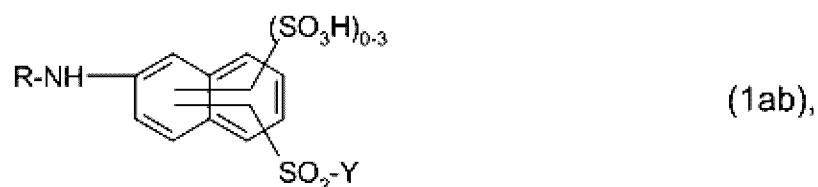
[0068] R_4 , como alquila de C_1-C_4 , pode ser, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, t-butila ou isobutila, de preferência metila ou etila, e especialmente, metila.

[0069] R_4 , como alcóxi de C_1-C_4 , pode ser, por exemplo, metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi ou isobutóxi, de preferência

metóxi ou etóxi, e especialmente, metóxi.

[0070] R_4 , como halogênio, pode ser, por exemplo, flúor, cloro, ou bromo, de preferência cloro ou bromo, e especialmente, cloro.

[0071] Especialmente, o precursor do grupo reativo à fibra é um composto da fórmula



onde

R é como definido e preferido acima,

$(R_4)_{0.2}$ denota entre 0 e 2 substituintes idênticos ou diferentes selecionados no grupo de halogênio, alquila de C_1 - C_4 , alcóxi de C_1 - C_4 , e sulfo, especialmente metila, metóxi e sulfo,

Y_1 é um grupo $-CH(Br)-CH_2-Br$ ou $-C(Br)=CH_2$,

Y é vinila, β -cloro-etila ou β -sulfato-etila, especialmente vinila ou β -sulfato-etila, e

m é um número 2 ou 3, especialmente 2.

[0072] Pse refere especialmente que o precursor do grupo reativo à fibra seja um composto da fórmula (1aa) ou (1ac).

[0073] Os compostos da fórmula (1) são conhecidos ou podem ser preparados de acordo com procedimentos conhecidos, descritos na técnica de corantes reativos.

[0074] Os poli-isocianatos parcialmente modificados com um grupo reativo à fibra são novos e representam outro tema da presente invenção. As variáveis são como definidas e preferidas acima.

[0075] Os álcoois poli-ídricos apropriados para a preparação das partículas funcionalizadas podem ser, por exemplo, um poliol poliéter, um poliol poliéster, um poliol policarbonato e um poliol hidrocarboneto.

[0076] Os polióis poliéter podem ser homopolímeros ou copolímeros de óxidos de alquilenos, incluindo óxidos de alquilenos de C₂-C₅, tais como, por exemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, e 3-metil-tetrahidrofurano; homopolímeros ou copolímeros dos óxidos de alquilenos obtidos usando, como iniciador, polióis de C₁₄-C₄₀, tais como álcool 12-hidróxi-estearílico e dimerdiol hidrogenado; e produtos de adição dos óxidos de alquilenos acima com bisfenol-A ou bisfenol-A hidrogenado. Estes polióis poliéteres podem ser usados isoladamente ou em combinação de dois ou mais. Os exemplos específicos são polioxietilenoglicol, polioxipropilenoglicol, polioxietileno-polioxitetrametilenoglicol, polioxipropileno-polioxitetrametilenoglicol, e polioxietileno-polioxipropileno-polioxitetrametilenoglicol.

[0077] Os polióis poliésteres podem ser, por exemplo, produtos da reação de adição de um componente diol e uma lactona, produtos da reação do componente diol e um ácido carboxílico polivalente, e

produtos da reação de adição de três componentes, incluindo o componente diol, um ácido dibásico, e a lactona. O componente diol pode ser dióis alifáticos de C_2 - C_{40} com baixo peso molecular, tal como etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanoglicol, neopentilglicol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, álcool 12-hidróxi-estearílico, e dimerdiol hidrogenado; e um produto de adição de bisfenol-A com óxido de alquilenos. A lactona pode ser, por exemplo, ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, e β -metil- δ -valerolactona. O ácido carboxílico polivalente pode ser, por exemplo, ácidos alifáticos dicarboxílicos, tais como ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e ácido dodecanodióico; e ácidos aromáticos dicarboxílicos, tais como ácido hexaidroftálico, ácido tetraidroftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, e ácido tereftálico.

[0078] Os polióis de policarbonatos podem ser, por exemplo, dióis de policarbonatos obteníveis por uma reação de um carbonato de dialquila de cadeia curta e um componente selecionado entre os polióis poliéteres, polióis poliésteres e componentes dióis supramencionados, tais como 2-metil-propanodiol, dipropilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,5-octanodiol, e 1,4-bis-(hidróxi-metil)-ciclohexano. O carbonato de dialquila de cadeia curta pode ser carbonatos de alquilas de C_1 - C_4 , tais como, por exemplo, carbonato de dimetila e carbonato de dietila.

[0079] Os polióis com baixo peso molecular podem ser usados. Os exemplos de polióis com baixo peso molecular incluem etilenoglicol, 1,2- ou 1,3-propilenoglicol, tripropilenoglicol, 1,3- ou 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-dodecanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, trimetilol-etano, trimetilol-propano, polióis de ácidos graxos superiores e polióis de hidrocarbonetos superiores tais como óleo de mamona, óleo de coco,

monomiristinas (1-monomiristina e 2-monomiristina), monopalmitinas (1-monopalmitina e 2-monopalmitina), monoestearinas (1-monoestearina e 2-monoestearina), monooleínas (1-monooleína e 2-monooleína), ácido 9,10-diidroxi-esteárico, álcool 12-hidroxi-ricinoleílico, álcool 12-hidroxi-estearílico, 1,16-hexadecanodiol (ácido junipérico ou um produto da redução do ácido tápcico), 1,21-henicosanodiol, álcool quimílico, álcool batílico, álcool selaquílico, e diol de ácido dimérico.

[0080] Os compostos poliamínicos apropriados para a preparação das partículas funcionalizadas podem ser selecionados no grupo que consiste em poliaminas aromáticas, poliaminas alifáticas e poliaminas alicíclicas. Os exemplos típicos incluem polivinil-amina, polivinil-imina, 1,2-etilenodiamina, hidrazina, hidrazino-2-bis-(3-amino-propil)-amina, 1,4-diamino-ciclohexano, 3-amino-1-metil-amino-propano, N-hidroxi-etil-etilenodiamina, N-metil-bis-(3-amino-propil)-amina, tetraetilenodiamina, hexametilenodiamina, 1-amino-etil-1,2-etilenodiamina, dietilenotriamina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, fenilenodiamina, toluilenodiamina, tricloridratos de 2,4,6-triamino-tolueno, 1,3,6-triamino-naftaleno, isoforonodiamina, xililenodiamina, xililenodiamina hidrogenada, 4,4'-di-diamino-fenil-metano, 4,4'-diamino-difenil-metano hidrogenado, e derivados destes monômeros de poliaminas. As poliaminas alifáticas e/ou alicíclicas são preferidas. As poliaminas mencionadas podem ser usadas individualmente ou como misturas de pelo menos duas poliaminas.

[0081] Os compostos poliamínicos são preferidos para a preparação das micropartículas funcionalizadas da presente invenção.

[0082] Os exemplos de aminoálcoois são N-amino-etil-etanol-amina, etanol-amina, dietanol-amina e álcool aminopropílico.

[0083] A fase oleosa hidrofóbica a ser dispersada na fase aquosa pode ter sua viscosidade reduzida adicionando, conforme necessário,

um solvente orgânico hidrofóbico não-reativo. A quantidade do solvente orgânico neste caso é adequadamente não mais do que 80% em peso, baseado no peso da fase hidrofóbica inteira. Os exemplos de solventes orgânicos que podem ser usados incluem hidrocarbonetos aromáticos; hidrocarbonetos alifáticos; ésteres, tais como ftalato de dimetila; éteres; e cetonas. Conforme necessário, estes solventes orgânicos podem ser removidos por aquecimento ou redução de pressão, durante ou depois da formação das micropartículas poliméricas.

[0084] A fase aquosa na qual a fase hidrofóbica vai ser dispersada pode conter 0,1 a 20% em peso, com base na fase aquosa, de um colóide protetor, tal como poli(álcool vinílico), hidróxi-alquil-celuloses, carbóxi-alquil-celuloses, goma-arábica, poliacrilatos, poliacrilamidas, poli(vinil-pirrolidona), e copolímero de etileno e anidrido maléico. A fase aquosa pode conter 0,1 a 10% em peso de agentes tensoativos não-iônicos, aniônicos ou catiônicos, com base na fase aquosa.

[0085] As partículas desta invenção podem conter várias substâncias como um material do núcleo nas partículas. O material do núcleo é finalmente captado dentro do interior das partículas, por incluí-lo na fase oleosa hidrofóbica antecipadamente. Os exemplos típicos de substâncias do núcleo incluem pigmentos, compostos farmacêuticos ativos, substâncias antimicrobianas, perfumes, fragrâncias, sabores, agentes cosméticos ativos, retardantes de chama, vitaminas, materiais de mudança de fase, catalisadores e enzimas. Conforme necessário, as partículas desta invenção podem conter plastificantes, parafinas, óleos animais e vegetais, óleos de silicone, e resinas sintéticas (como por exemplo, resinas de xileno e resinas de cetonas), desde que elas sejam inertes para os grupos isocianato.

[0086] O processo para produzir as partículas funcionalizadas

desta invenção será descrito resumidamente abaixo.

[0087] A etapa de dispersar a fase hidrofóbica na fase aquosa é conduzida em uma temperatura entre, por exemplo, 5 e 90 °C, para estabilizar a dispersão. A dispersão pode ser conduzida facilmente em um dispositivo dispersor, tal como um agitador de alta velocidade, um homogeneizador, um homodispersor ou um agitador genérico do tipo a hélice ou por uma ação costumeira.

[0088] Em muitos casos, pse refere agitar a dispersão suavemente, usando um agitador a hélice, depois do final da etapa de dispersão.

[0089] O tamanho médio das partículas é dependente da temperatura e da velocidade da agitação, sendo que uma alta velocidade de agitação e uma alta temperatura favorecem a formação de tamanhos de partícula menores. Além disso, o tamanho médio das partículas pode ser controlado pela viscosidade do meio de reação. A viscosidade pode ser ajustada adicionando agentes reguladores da viscosidade ou espessantes, tais como os espessantes alginatos disponíveis no mercado, éteres de amidos ou éteres da farinha de alfarroba, alginato de sódio sozinho ou em mistura com celulose modificada, como por exemplo, metil-celulose, etil-celulose, carbóxi-metil-celulose, hidróxi-etil-celulose, metil-hidróxi-etil-celulose, hidróxi-propil-celulose ou hidróxi-propil-metil-celulose, especialmente, de preferência, com 20 a 25% em peso de carbóxi-metil-celulose. Os espessantes sintéticos que podem ser mencionados são, por exemplo, aqueles baseados em ácidos poli(met)acrílicos, poli(met)acrilamina ou poli(vinil-pirrolidonas).

[0090] Antes ou depois da adição da poliamina ou do álcool poliídrico, particularmente antes disso, um catalisador organometálico que promove a formação de uretana, tal como dilaurato de dibutil-estanho, pode ser adicionado em uma quantidade de 5 a 10.000 ppm, com

base na dispersão inteira.

[0091] A poliamina ou o álcool poli-ídrico é adicionado à dispersão em uma temperatura entre, por exemplo, 5 e 90 °C. De preferência, a poliamina ou o álcool poli-ídrico é adicionado depois que ele foi diluído com água, de tal modo que sua quantidade eficaz fique em 5 a 70%.

[0092] Depois de, por exemplo, 1 a 180 min, de preferência 5 a 60 min, a temperatura da reação é aumentada, por exemplo, para 40 a 95 °C, de preferência 40 a 65 °C. A mistura reativa é mantida nesta temperatura durante, por exemplo, 1 a 180 min, de preferência 5 a 120 min, para dar micropartículas reticuladas rígidas que são quase perfeitamente esféricas.

[0093] As partículas resultantes são usadas de acordo com os propósitos respectivos. Elas podem ser usadas na forma de um pó fino depois de secá-las por um método de secagem por atomização, um método de secagem concêntrico, um método de secagem por filtração ou um método de secagem em leito fluidizado.

[0094] Nas micropartículas funcionalizadas da invenção assim obtidas, a reação é completada suficientemente até um grau tal que nenhum traço apreciável de grupos isocianato não-reagidos seja observado no interior. Conseqüentemente, as partículas são muito rígidas e têm excelente resistência a solventes.

[0095] Conseqüentemente, a presente invenção se refere a um processo para a preparação de partículas funcionalizadas da presente invenção, processo este que compreende as etapas de preparar uma dispersão de óleo-em-água e causar a polimerização por condensação na interface óleo-água ao redor de cada gotícula de óleo dispersada de (i) pelo menos um derivado de poli-isocianato selecionado no grupo de poli-isocianatos parcialmente bloqueados ou poli-isocianatos parcialmente modificados com grupos reativos de fibras, dissolvidos na fase oleosa hidrofóbica, e (ii) pelo menos uma poliamina ou álcool poli-

ídrico dissolvido na fase aquosa, onde as variáveis são definidas e preferidas como fornecido acima.

[0096] De preferência, o processo de preparação é conduzido incluindo adicionalmente na fase oleosa hidrofóbica uma substância a ser encapsulada.

[0097] As micropartículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção são capazes de reagir com vários compostos ou substratos que contêm grupos nucleofílicos, como por exemplo, -OH, -NH ou -SH, com radicais reativos de fibras ou grupos isocianato bloqueados anexados à sua casca externa. Os grupos isocianato bloqueados desbloqueiam em temperaturas elevadas entre, por exemplo, 100 e 230 °C, de preferência entre 120 e 180 °C, e formam ligações covalentes com os sítios nucleofílicos dos compostos ou substratos. Os radicais reativos de fibras formam ligações covalentes à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas entre, por exemplo, 0 e 230 °C, de preferência 20 a 80 °C, em aplicações úmidas e 120 a 180 °C em aplicações secas, como é do conhecimento na técnica de tingimento ou impressão de produtos têxteis com corantes reativos.

[0098] Os compostos que são levados em consideração são compostos de baixo peso molecular, como por exemplo, álcoois, tióis ou aminas, ou compostos de alto peso molecular, tais como polímeros naturais ou sintéticos, ou uma mistura de vários tipos de polímeros, como por exemplo, amidos, celulosas, glicogênios, mananas, pectinas, quitinas, quitosanos, ácido algínico, albuminas, colágeno, elastina, globulinas, fibrinogênios, ceratinas, ligninas, poliésteres, poliamidas, poliaminas, fenólicos, aminoplásticos, poliuretanos, ácidos poliacrílicos, poliacrilamidas, poli(álcoois alílicos), poli(alil-aminas), polímeros de poli(acetato de vinila), poli(álcoois vinílicos), poliepóxidos, acrilatos de celulose, acrilatos de amidos, biopolímeros

que contêm porções polissacarídeos, tais como glicopeptídeos ou proteínas de amidos, e similares. Os substratos que são levados em consideração compreendem, por exemplo, os polímeros mencionados acima que são substancialmente insolúveis em água. Eles estão, por exemplo, na forma de péletes, pérolas, lâminas ou fibras. Os exemplos são pérolas poliméricas, papel, materiais têxteis fibrosos, fibras ceratínicas, tais como pêlo humano ou couro. Na qualidade de substratos entram em consideração também monocamadas automontadas (SAMs) sobre substratos de prata ou ouro, portadores de grupos hidroxila, tiol ou amino. As SAMs estão descritas, por exemplo, em *Science* 254(5036):1312-1319 (1991); *Journal of Physical Chemistry B* 102(2):426-436 (1998); ou no documento nº WO-A-98/58 967. A modificação dos ditos substratos com as micropartículas funcionalizadas afeta, particularmente, a superfície ou regiões perto da superfície.

[0099] Conseqüentemente, a presente invenção se refere também a um processo para a preparação de compostos ou substratos modificados com micropartículas funcionalizadas, compreendendo reagir os ditos compostos ou substratos com as micropartículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção, de tal modo que as micropartículas adiram aos compostos ou substratos, onde as variáveis são como definidas e preferidas acima.

[00100] A modificação dos compostos e a modificação superficial dos substratos podem ser conduzidas, por exemplo, em solução aquosa, adequadamente na presença de um tensoativo.

[00101] Os compostos ou substratos modificados podem ser usados, por exemplo, para:

- melhorar a adesão às superfícies,
- solubilizar o polímero/oligômero na matriz correspondente,
- tornar o polímero hidrofílico ou hidrofóbico,

- melhorar a umectação e compatibilidade com o meio circundante,

- aumentar a estabilidade contra coagulação,

- modificar a reologia,

- melhorar a formação de película,

- encapsular substâncias ativas tais como biocidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, feromônios, fragrâncias, sabores, compostos farmacêuticos ativos, compostos ativos para acabamento antiestático ou acabamento retardante de chama, estabilizadores contra UV, corantes, pigmentos, ou misturas deles, e liberam os compostos ativos de uma maneira controlada,

- aumentar a biodisponibilidade de compostos ativos,

- encapsular materiais de mudança de fase para aplicação têxtil, tais como glicerídeos semi-sintéticos,

- estabilizar compostos ativos, como por exemplo, à luz, temperatura, oxidação, hidrólise, evaporação por formação de complexos,

- solubilizar compostos ativos,

- diminuir a toxicidade ou irritação de compostos ativos por encapsulação.

[00102] Os substratos preferidos são materiais fibrosos que contêm grupos hidroxila, ou que contêm nitrogênio, tais como materiais têxteis fibrosos, fibras ceratinosas, como por exemplo, pêlo humano, ou papel, particularmente materiais têxteis fibrosos. Os materiais têxteis fibrosos podem estar na forma de fibras, fios ou mercadorias confeccionadas, tais como artigos não-tecidos, tricotados e tecidos, panos com camada dupla ou artigos de veludo. Os exemplos são fibras de seda, lã, poliamida, e poliuretanos, e particularmente, todos tipos de materiais celulósicos fibrosos. Tais materiais celulósicos fibrosos são, por exemplo, as fibras celulósicas naturais, tais com

algodão, linho e cânhamo, bem como celulose e celulose regenerada. As micropartículas funcionalizadas de acordo com a invenção são apropriadas também para acabar fibras que contêm grupos hidroxila que estão contidos em tecidos mesclados, como por exemplo, mesclas de fibras de algodão com poliéster ou fibras de poliamida. As micropartículas funcionalizadas de acordo com a invenção são particularmente apropriadas para acabar materiais celulósicos. Elas podem ser usadas ainda para acabar materiais de fibras de poliamida naturais ou sintéticas.

[00103] As micropartículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção são aplicadas aos artigos têxteis em solução aquosa, em analogia com os processos de tingimento conhecidos para corantes reativos ou processos de acabamento na indústria têxtil. Elas são apropriadas para métodos de aspensão, exaustão e impregnação (*pad*), nos quais os artigos são impregnados com soluções aquosas, que podem conter sais. As máquinas de tingimento costumeiras em tingimento com corantes reativos são usadas preferivelmente para isso. As micropartículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção são fixadas, caso apropriado, depois de um tratamento alcalino, ou de preferência, na presença de álcali, sob ação de calor, vapor d'água ou por estocagem à temperatura ambiente por várias horas, formando desta forma uma ligação química com o substrato. As micropartículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção podem ser aplicadas também na presença de agentes reticulantes ou acabamento de resina, como por exemplo, dimetilol-uréia, dimetóxi-metil-uréia, trimetóxi-metil-melamina, tetrametóxi-metil-melamina, hexametóxi-metil-melamina, dimetilol-diidroxi-etileno-uréia, dimetilol-propileno-uréia, dimetilol-4-metóxi-5,5'-dimetil-propileno-uréia, dimetilol-5-hidroxi-propileno-uréia, ácido butano-tetracarboxílico, ácido cítrico, ácido maléico, agentes aglutinantes, como por exemplo,

acrilatos, silicones, uretanas, butadienos, em um processo de acabamento têxtil que pode resultar em durabilidade de efeito superior. Tais processos de acabamento têxtil estão descritos, por exemplo, no documento nº DE-A-40 35 378. Depois de fixar, os substratos acabados são enxaguados intensamente com água fria e quente, e caso apropriado, com a adição de um agente que tem uma ação dispersante e promove a difusão das partes não-fixadas.

[00104] Os substratos acabados contêm, por exemplo, 0,1 a 25% em peso, de preferência 1 a 10% em peso das micropartículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção, baseado no peso total do substrato.

[00105] Os exemplos que se seguem ilustram a presente invenção. As partes e percentagens são em peso, a menos que diferentemente especificado.

Exemplo 1

Preparação de Diisocianatos Parcialmente Bloqueados com Oximas (grau de bloqueamento: 15%)

[00106] 5,0 g (28,59 mmoles) de 2,4-diisocianato de toluileno são dissolvidos em 30 mL de cloreto de metileno. A esta solução em temperatura ambiente, uma solução de 0,75 g (8,58 mmoles) de butano-2-on-oxima em 10 mL de cloreto de metileno é adicionada sob a forma de gotas enquanto agitando intensamente. A mistura reativa é aquecida sob refluxo por 30 min e o solvente é removido por destilação. Obtém-se um líquido viscoso que é usado diretamente para a preparação das micropartículas.

Exemplos 2 a 7

[00107] Os 2,4-diisocianatos de toluileno parcialmente bloqueados são obtidos similarmente com um grau de bloqueamento como indicado na Tabela 1, procedendo como indicado no Exemplo 1, mas usando a quantidade de butano-2-on-oxima fornecida na Tabela 1 no

lugar de 0,75 g de butano-2-on-oxima.

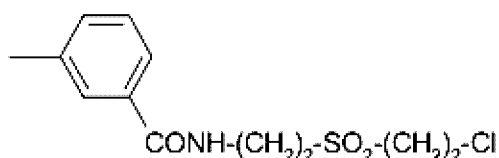
Tabela 1

Exemplo	butano-2-on-oxima (g)	Grau de Bloqueamento (%)
2	0,50	10
3	1,00	20
4	1,25	25
5	1,50	30
6	2,00	40
7	2,50	50

Exemplo 8

Preparação de Diisocianatos Parcialmente Modificados com um Grupo Reativo à fibra (grau de bloqueamento: 15%)

[00108] 2,5 g da amina da fórmula $D_{10}\text{-NH}_2$, onde D_{10} é um radical da fórmula



secados previamente sobre pentóxido de fósforo sob vácuo, são dissolvidos em 4 g de dimetil-acetamida absoluta sob aquecimento brando. Adicionou-se 5,0 g (28,59 mmoles) de 2,4- ou 2,6-diisocianato de toluileno a esta solução, sob a forma de gotas e agitação intensa, e a reação é continuada por 1 h a 40 °C. A solução resultante pode ser usada diretamente na preparação das micropartículas.

Exemplos 9 a 14

[00109] Os 2,4-diisocianatos de toluileno parcialmente modificados são obtidos similarmente com um grau de bloqueamento como indicado na Tabela 2, procedendo como indicado no Exemplo 8, mas usando a quantidade da amina da fórmula $D_{10}\text{-NH}_2$ fornecida na Tabela 2 no lugar de 2,5 g da amina da fórmula $D_{10}\text{-NH}_2$.

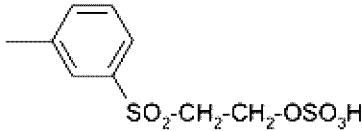
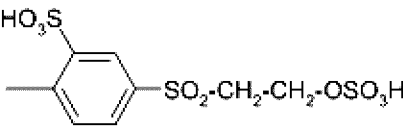
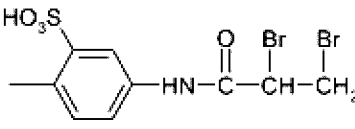
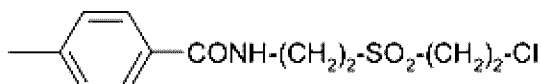
Tabela 2

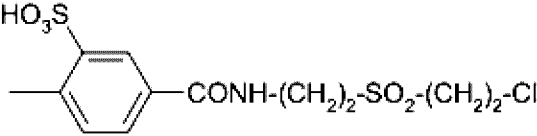
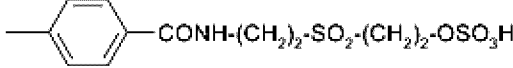
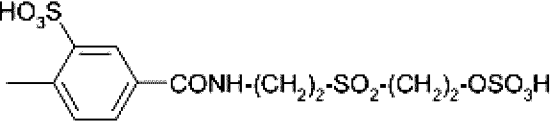
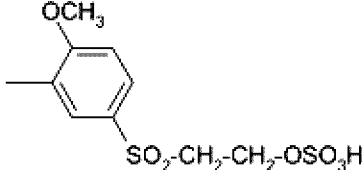
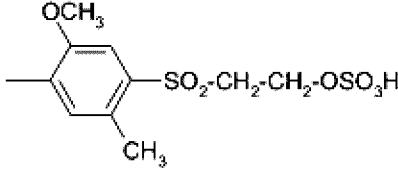
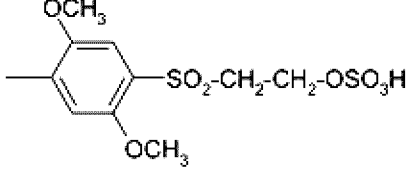
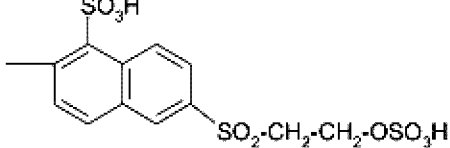
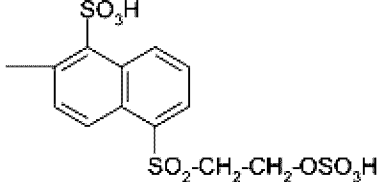
Exemplo	D ₁₀ -NH ₂ (g)	Grau de Bloqueamento (%)
9	1,67	10
10	3,33	20
11	4,17	25
12	5,00	30
13	6,67	40
14	8,33	50

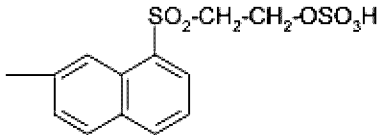
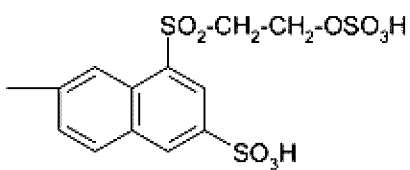
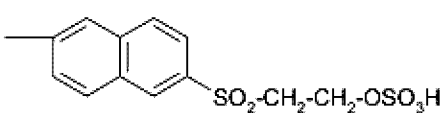
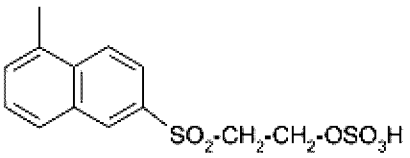
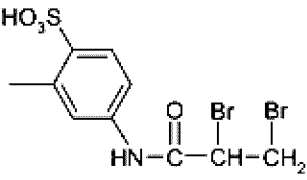
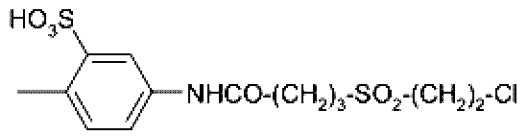
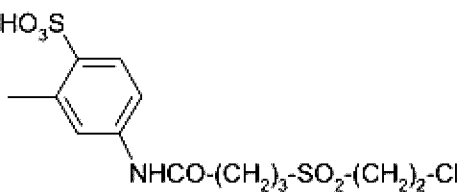
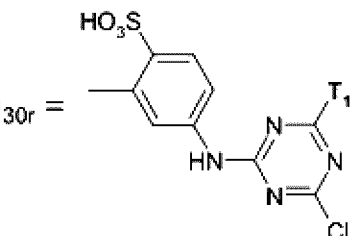
Exemplos 15 a 37


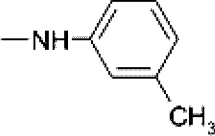
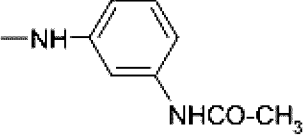
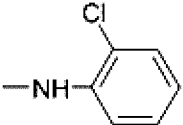
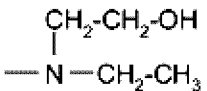
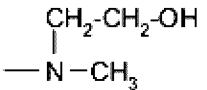
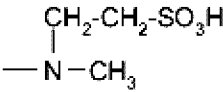
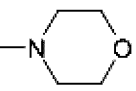
[00110] Os 2,4-diisocianatos de toluileno parcialmente modificados são obtidos similarmente, procedendo como indicado no Exemplo 8, caso uma quantidade equimolar das aminas da fórmula D_{xy}-NH₂ listadas na Tabela 3 seja usada no lugar de 2,5 g da amina da fórmula D₁₀-NH₂.

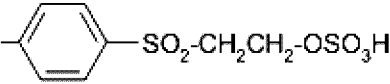
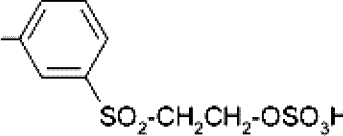
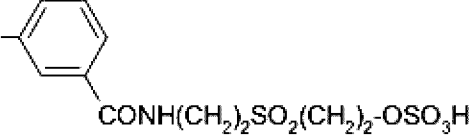
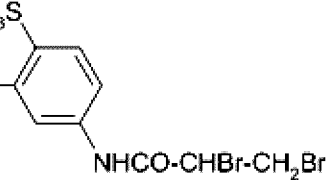
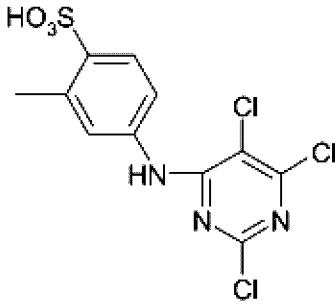
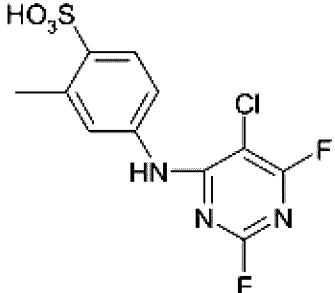
Tabela 3

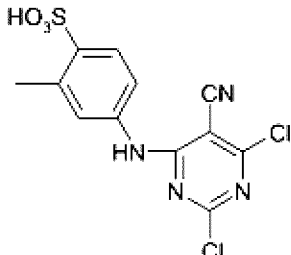
Exp.	Amina D _{xy} -NH ₂	D _{xy}
15	D ₁₁ -NH ₂	D ₁₁ = 
16	D ₁₂ -NH ₂	D ₁₂ = 
17	D ₁₃ -NH ₂	D ₁₃ = 
18	D ₁₄ -NH ₂	D ₁₄ = 

Exp.	Amina $D_{xy}\text{-NH}_2$	D_{xy}
19	$D_{15}\text{-NH}_2$	$D_{15} = $ 
20	$D_{16}\text{-NH}_2$	$D_{16} = $ 
21	$D_{17}\text{-NH}_2$	$D_{17} = $ 
22	$D_{18}\text{-NH}_2$	$D_{18} = $ 
23	$D_{19}\text{-NH}_2$	$D_{19} = $ 
24	$D_{20}\text{-NH}_2$	$D_{20} = $ 
25	$D_{21}\text{-NH}_2$	$D_{21} = $ 
26	$D_{22}\text{-NH}_2$	$D_{22} = $ 

Exp.	Amina D_{xy} -NH ₂	D_{xy}
27	D_{23} -NH ₂	$D_{23} = $ 
28	D_{24} -NH ₂	$D_{24} = $ 
29	D_{25} -NH ₂	$D_{25} = $ 
30	D_{26} -NH ₂	$D_{26} = $ 
31	D_{27} -NH ₂	$D_{27} = $ 
32	D_{28} -NH ₂	$D_{28} = $ 
33	D_{29} -NH ₂	$D_{29} = $ 
34	D_{30a} -NH ₂ D_{30r} -NH ₂	D_{30a} - $D_{30r} = $ 

Exp.	Amina $D_{xy}\text{-NH}_2$	D_{xy}
		T_1 :
34a	$D_{30a}\text{-NH}_2$	$D_{30a} = \text{—NH—}$ 
34b	$D_{30b}\text{-NH}_2$	$D_{30b} = \text{—NH—}$ 
34c	$D_{30c}\text{-NH}_2$	$D_{30c} = \text{—NH—}$ 
34d	$D_{30d}\text{-NH}_2$	$D_{30d} = \text{—NH—}$ 
34e	$D_{30e}\text{-NH}_2$	$D_{30e} = \text{—NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
34f	$D_{30f}\text{-NH}_2$	$D_{30f} = \text{—N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$
34g	$D_{30g}\text{-NH}_2$	$D_{30g} = \text{—N—}$ 
34h	$D_{30h}\text{-NH}_2$	$D_{30h} = \text{—N—}$ 
34i	$D_{30i}\text{-NH}_2$	$D_{30i} = \text{—NH—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—OH}$
34j	$D_{30j}\text{-NH}_2$	$D_{30j} = \text{—NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
34k	$D_{30k}\text{-NH}_2$	$D_{30k} = \text{—N—}$ 
34l	$D_{30l}\text{-NH}_2$	$D_{30l} = \text{—N—}$ 
34m	$D_{30m}\text{-NH}_2$	$D_{30m} = \text{—NH—(CH}_2\text{)}_2\text{—SO}_2\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—Cl}$

Exp.	Amina $D_{xy}\text{-NH}_2$	D_{xy}
34n	$D_{30n}\text{-NH}_2$	$D_{30n} = \text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-SO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Cl}$
34o	$D_{30o}\text{-NH}_2$	$D_{30o} = \text{-NH-}$ 
34p	$D_{30p}\text{-NH}_2$	$D_{30p} = \text{-NH-}$ 
34q	$D_{30q}\text{-NH}_2$	$D_{30q} = \text{-NH-}$ 
34r	$D_{30r}\text{-NH}_2$	$D_{30r} = \text{-NH-}$ 
35	$D_{31}\text{-NH}_2$	$D_{31} =$ 
36	$D_{32}\text{-NH}_2$	$D_{32} =$ 

Exp.	Amina $D_{xy}\text{-NH}_2$	D_{xy}
37	$D_{33}\text{-NH}_2$	$D_{33} = $ 

Exemplo 38

Preparação de Micropartículas com Diisocianatos Parcialmente Bloqueados com Oximas

[00111] As seguintes soluções são preparadas:

Solução I: Dissolve-se 0,1 g de um tensoativo não-iônico disponível no mercado em água desmineralizada, para produzir 100 g de uma solução de tensoativo.

Solução II: Dissolve-se 1 g de uma substância ativa antimicrobiana disponível no mercado (TRICLOSAN[®], disponível na Ciba Specialty Chemicals) em 9 g de ftalato de dimetila. A esta solução adiciona-se 1,5 g do diisocianato parcialmente bloqueado de acordo com o Exemplo 1, e a solução resultante é tingida com Rhodamin 6G.

Solução III: 2,48 g da poli(vinil-amina) obtida na BASF são dissolvidos em água desmineralizada, para produzir 5,0 g de uma solução aquosa da poli(vinil-amina).

Solução IV: Dissolve-se 1,78 g de dietileno-triamina em água desmineralizada, para produzir 5,0 g de uma solução aquosa de dietileno-triamina.

[00112] A formação das micropartículas é conduzida a 35 °C com um agitador de alta velocidade. A solução II é adicionada sob a forma de gotas à solução I e a mistura é emulsificada por 2 min. Depois, a solução III é adicionada na forma de gotas à mistura obtida e a reação

é continuada por 5 min a 35 °C, agitando com um agitador de alta velocidade. Subseqüentemente, a solução IV é adicionada sob a forma de gotas à mistura reativa. Depois da adição, a agitação é continuada com um agitador genérico do tipo hélice a 35 °C por 30 min e a 40 °C por mais 30 min, para terminar a cura da casca. A suspensão obtida é enxaguada com água desmineralizada até que a água do enxágüe fique neutra. São obtidas micropartículas finas com um tamanho médio de partícula de 7,36 µm.

Exemplos 39 a 44

[00113] Micropartículas finas são obtidas similarmente com um tamanho médio de partícula indicado na Tabela 4, procedendo como indicado no Exemplo 38, mas usando um dos 2,4-diisocianatos de toluileno parcialmente bloqueados fornecidos na Tabela 4 no lugar do diisocianato parcialmente bloqueado de acordo com o Exemplo 1.

Tabela 4

Exemplo	Diisocianato Parcialmente Bloqueado de acordo com o Exemplo	Tamanho Médio de Partícula (µm)
39	2	7,16
40	3	7,99
41	4	7,76
42	5	7,40
43	6	8,00
44	7	7,80

Exemplo 45

Preparação de Micropartículas com Diisocianatos Parcialmente Modificados com um Grupo Reativo à fibra

[00114] As seguintes soluções são preparadas:

Solução I: Dissolve-se 0,1 g de um tensoativo não-iônico disponível no mercado em água desmineralizada, para produzir 100 g

de uma solução de tensoativo.

Solução II: Dissolve-se 1 g de uma substância ativa antimicrobiana disponível no mercado (TRICLOSAN[®], disponível na Ciba Specialty Chemicals) em 9 g de ftalato de dimetila. A esta solução adiciona-se 2,3 g da solução de acordo com o Exemplo 8, contendo o diisocianato parcialmente modificado, e a mistura é homogeneizada. Depois, a mistura é tingida com Rhodamin 6G.

Solução III: 2,48 g da poli(vinil-amina) obtida na BASF são dissolvidos em água desmineralizada, para produzir 5,0 g de uma solução aquosa da poli(vinil-amina).

Solução IV: Dissolve-se 1,78 g de dietileno-triamina em água desmineralizada, para produzir 5,0 g de uma solução aquosa de dietileno-triamina.

[00115] A formação das micropartículas é conduzida a 35 °C com um agitador de alta velocidade. A solução II é adicionada sob a forma de gotas à solução I e a mistura é emulsificada por 2 min. Depois, a solução III é adicionada na forma de gotas à mistura obtida e a reação é continuada por 5 min a 35 °C, agitando com um agitador de alta velocidade. Subseqüentemente, a solução IV é adicionada sob a forma de gotas à mistura reativa. Depois da adição, a agitação é continuada com um agitador genérico do tipo hélice a 35 °C por 30 min e a 40 °C por mais 30 min, para terminar a cura da casca. A suspensão obtida é enxaguada com água desmineralizada até que a água do enxágüe fique neutra. São obtidas micropartículas finas com um tamanho médio de partícula de 7,44 µm.

Exemplos 46 a 51

[00116] Micropartículas finas são obtidas similarmente com um tamanho médio de partícula indicado na Tabela 5, procedendo como indicado no Exemplo 45, mas usando um dos diisocianatos parcialmente modificados fornecidos na Tabela 5 no lugar do

diisocianato parcialmente bloqueado de acordo com o Exemplo 8.

Tabela 5

Exemplo	Diisocianato Parcialmente Bloqueado de Acordo com o Exemplo	Tamanho Médio de Partícula d_{50} (μm)
46	9	6,01
47	10	9,05
48	11	12,29
49	12	7,40
50	13	9,10
51	14	12,30

[00117] Micropartículas finas são obtidas similarmente, como indicado no Exemplo 45, mas usando os diisocianatos parcialmente modificados de acordo com os Exemplos 15 a 37 no lugar do diisocianato parcialmente modificado de acordo com o Exemplo 8.

Exemplo 52

Preparação de Diisocianatos Parcialmente Bloqueados com Imidazol (grau de bloqueamento: 15%)

[00118] 5,0 g (28,59 mmoles) de 2,4-diisocianato de toluileno são dissolvidos em 30 mL de clorofórmio. Adiciona-se 0,29 g (8,58 mmoles) de imidazol em 10 mL de clorofórmio a esta solução, à temperatura ambiente, sob a forma de gotas e agitação intensa. A mistura reativa é aquecida sob refluxo por 30 min, e o solvente é removido por destilação. O produto obtido é usado diretamente para a preparação das micropartículas.

Exemplo 53

Preparação de Diisocianatos Parcialmente Modificados com Siloxano (grau de bloqueamento: 15%)

[00119] 5,0 g (28,59 mmoles) de 2,4-diisocianato de toluileno são dissolvidos em 30 mL de cloreto de metileno. Adiciona-se 0,75 g (8,58

mmoles) de 3-amino-propil-trietóxi-silano em 10 mL de cloreto de metileno a esta solução, à temperatura ambiente, sob a forma de gotas e agitação intensa. A mistura reativa é aquecida sob refluxo por 30 min, e o solvente é removido por destilação. O produto obtido é usado diretamente para a preparação das micropartículas.

Exemplo 54

Preparação de Micropartículas com Diisocianatos Parcialmente Bloqueados com Imidazol ou Siloxano

[00120] As seguintes soluções são preparadas:

Solução I: Dissolve-se 0,1 g de um tensoativo não-iônico disponível no mercado em água desmineralizada, para produzir 100 g uma solução de tensoativo.

Solução II: Dissolve-se 1 g de um estabilizador contra UV (TINUVIN[®] disponível na Ciba Specialty Chemicals) em 9 g de uma suspensão de IRGAPHOR[®] Red (3,7%) em um glicerídeo semi-sintético (ponto de fusão: 35-37 °C). A esta solução adiciona-se 1,5 g da solução do diisocianato parcialmente bloqueado de acordo com o Exemplo 52 ou 53, e a mistura é homogeneizada sob agitação.

Solução III: 2,48 g da poli(vinil-amina) obtida na BASF são dissolvidos em água desmineralizada, para produzir 5,0 g de uma solução aquosa da poli(vinil-amina).

Solução IV: Dissolve-se 1,78 g de dietileno-triamina em água desmineralizada, para produzir 5,0 g de uma solução aquosa de dietileno-triamina.

[00121] A formação das micropartículas é conduzida a 35-60 °C com um agitador de alta velocidade. A solução II é adicionada sob a forma de gotas à solução I e a mistura é emulsificada por 2 min. Depois, a solução III é adicionada em parcelas à mistura obtida e a reação é continuada por 5 min sob as condições mencionadas. Subseqüentemente, a solução IV é adicionada sob a forma de gotas à

mistura reativa. Depois da adição, a agitação é continuada com um agitador genérico do tipo hélice a 35 °C ou 55 °C por 30 min e a 40 °C ou 60 °C por mais 30 min, para terminar a cura da casca. A suspensão obtida é enxaguada com água desmineralizada até que a água do enxágüe fique neutra. São obtidas micropartículas finas com um tamanho médio de partícula de 5-10 µm, dependendo da velocidade da agitação.

Exemplo 55

Preparação de Micropartículas com Diisocianatos Parcialmente Bloqueados com Imidazol ou Siloxano

[00122] As seguintes soluções são preparadas:

Solução I: 2,48 g da poli(vinil-amina) obtida na BASF são dissolvidos em água desmineralizada, para produzir 100 g de uma solução aquosa da poli(vinil-amina).

Solução II: Dissolve-se 1 g de um estabilizador contra UV (TINUVIN® 328 disponível na Ciba Specialty Chemicals) em 9 g de uma suspensão de IRGAPHOR® Red (3,7%) em um glicerídeo semi-sintético (ponto de fusão: 35-37 °C). A esta solução adiciona-se 1,5 g da solução do diisocianato parcialmente bloqueado de acordo com o Exemplo 52 ou 53, e a mistura é homogeneizada sob agitação.

Solução III: Dissolve-se 1,78 g de dietileno-triamina em água desmineralizada, para produzir 5,0 g de uma solução aquosa de dietileno-triamina.

[00123] A formação das micropartículas é conduzida a 35-60 °C com um agitador de alta velocidade. A solução II é adicionada sob a forma de gotas à solução I e a mistura é emulsificada por 5 min. Depois, a solução III é adicionada sob a forma de gotas à mistura obtida. Depois da adição, a reação é continuada com um agitador genérico do tipo hélice a 35 °C ou 55 °C por 30 min e a 40 °C ou 60 °C por mais 30 min, para terminar a cura da casca. A suspensão obtida é

enxaguada com água desmineralizada até que a água do enxágüe fique neutra. São obtidas micropartículas finas com um tamanho médio de partícula de 4-8 μm , dependendo da velocidade da agitação.

Exemplos 56 a 59

[00124] Diisocianatos parcialmente bloqueados são obtidos com um grau de bloqueamento de 15%, procedendo como descrito no Exemplo 1, mas usando no lugar de 5,0 g (28,59 mmoles) de 2,4-diisocianato de toluileno (TDI) a quantidade equivalente de

Exemplo

- 56 isocianato de 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexila (IPDI)
- 57 4,4'-isocianato de metileno-bis-ciclohexila (H_{12}MDI)
- 58 4,4'-diisocianato de difenil-metano (MDI)
- 59 1,4-diisocianato de xilileno (XDI)

Exemplos 60 a 63

[00125] Micropartículas finas são obtidas similarmente, procedendo como indicado no Exemplo 38, mas usando um dos diisocianatos parcialmente bloqueados como fornecidos nos Exemplos 56 a 59 no lugar do diisocianato parcialmente bloqueado de acordo com o Exemplo 1.

Exemplo de Aplicação 1

[00126] partes de uma mistura são preparadas colocando 100 partes das micropartículas obtidas de acordo com o Exemplo 38 e 100 partes de MARLIPAL[®] 013/109 (tensoativo disponível na SASOL) em suspensão em água. A mistura é homogeneizada por 15 min em um banho ultra-sônico a 30 °C. Um tecido de tricô de algodão é impregnado com a mistura em um Foulard, de tal modo que ele aumente seu peso em aproximadamente 100%. O processo de impregnação (*padding*) é repetido quatro vezes. Subseqüentemente, o tecido é secado em uma temperatura abaixo de 80 °C e fixado por 1

min a 150 °C ou 170 °C.

Exemplo de Aplicação 2

[00127] partes de uma mistura são preparadas colocando 100 partes das micropartículas obtidas de acordo com o Exemplo 45 e 100 partes de MARLIPAL® 013/109 (tensoativo disponível na SASOL) em suspensão em água. A mistura é homogeneizada por 15 min em um banho ultra-sônico a 30 °C. Um tecido de tricô de algodão é impregnado com a mistura em um Foulard, de tal modo que ele aumente seu peso em aproximadamente 100%. O processo de impregnação (*padding*) é repetido quatro vezes. O tecido é fixado pelo tratamento em um licor aquoso alcalino, contendo 20 g/L de soda, a 60 °C por 4 horas. O tecido é enxaguado com água e, subsequente, secado.

Exemplo de Aplicação 3

[00128] partes de uma mistura são preparadas colocando 50 partes das micropartículas obtidas de acordo com o Exemplo 38 e 400 partes de CIBAFLUID® C (lubrificante disponível na Ciba Specialty Chemicals) em suspensão em água. A mistura é homogeneizada por 15 min em um banho ultra-sônico a 30 °C. Um tecido de tricô de algodão é impregnado com a mistura em um Foulard, de tal modo que ele aumente seu peso em aproximadamente 100%. O processo de impregnação (*padding*) é repetido quatro vezes. Subseqüentemente, o tecido é secado em uma temperatura abaixo de 80 °C e fixado por 1 min a 150 °C ou 170 °C.

Exemplo de Aplicação 4

[00129] partes de uma mistura são preparadas colocando 50 partes das micropartículas obtidas de acordo com o Exemplo 45 e 400 partes de CIBAFLUID® C (lubrificante disponível na Ciba Specialty Chemicals) em suspensão em água. A mistura é homogeneizada por 15 min em um banho ultra-sônico a 30 °C. Um tecido de tricô de

algodão é impregnado com a mistura em um Foulard, de tal modo que ele aumente seu peso em aproximadamente 100%. O processo de impregnação (*padding*) é repetido quatro vezes. O tecido é fixado pelo tratamento em um licor aquoso alcalino, contendo 20 g/L de soda a 60 °C por 4 horas. O tecido é enxaguado com água e, subseqüentemente, secado.

[00130] Os tecidos acabados são submetidos a um teste de lavagem a 40 °C (1 vez, 5 vezes, 10 vezes e 20 vezes), sob as seguintes condições:

Detergente: 30 g de ECE Colour Fastness Test Detergent

77

Máquina de Lavar: Wascator FOM 71MP LAB

Tempo de Lavagem: 10 minutos

Enxágüe: 2 x 1 minuto com 20 L de água de cada vez

As micropartículas ligadas de forma covalente são verificadas pela determinação da retenção de cor de Rhodamine 6G depois de lavar, por intermédio de colorimetria. A retenção dos compostos ativos (TRICLOSAN[®] ou TINUVIN[®] 328) é verificada por extração acelerada com solvente (DIONEX) dos tecidos acabados, não-lavados e lavados, com isopropanol, e determinação do composto ativo extraído por HPLC.

[00131] Os tecidos acabados, obtidos com as partículas funcionalizadas de acordo com a presente invenção, apresentam retenção excelente de Rhodamine 6G e compostos ativos, em comparação com um tecido comparativo acabado com partículas não-funcionalizadas preparadas com o diisocianato correspondente que não contém quaisquer grupos bloqueadores ou reativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Partículas funcionalizadas, apresentando cascas e núcleos plenamente formados, caracterizadas pelo fato de que compreendem uma matriz de poliuretano ou poliuréia, obtida por polimerização de adição interfacial de:

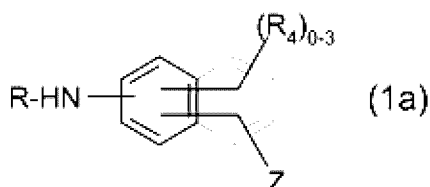
(i) pelo menos um derivado de poli-isocianato selecionado do grupo de poli-isocianatos parcialmente bloqueados e poli-isocianatos parcialmente modificados com grupos reativos à fibra, e

(ii) pelo menos uma poliamina ou álcool poli-ídrico,

sendo que as ditas partículas funcionalizadas são capazes de se ligar química ou fisicamente a um substrato,

sendo que o precursor de grupo bloqueador é um composto selecionado do grupo de oximas, imidazóis e aminas, e

sendo que o precursor de grupo reativo à fibra é um composto da fórmula



na qual

R é hidrogênio,

$(R_4)_{0-3}$ denota entre 0 e 3 substituintes idênticos ou diferentes selecionados do grupo de halogênio, alquila de C₁-C₄, alcóxi de C₁-C₄, carbóxi e sulfo,

Z é um radical da fórmula (2a), (2c), (2d), (2e) ou (2f)

-SO₂-Y (2a),

-CONR₂-(CH₂)_m-SO₂-Y (2c),

-NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (2d),

-NH-CO-C(Hal)=CH₂ (2e),

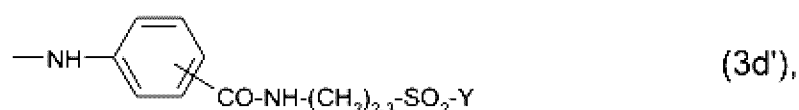


nas quais

R_{1a} e R_2 são hidrogênio,

Hal é bromo,

T_1 é alcóxi de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , hidróxi, amino; N-mono- ou N,N-dialquil(C_1-C_4)-amino não-substituído ou substituído na porção alquila com hidroxila, sulfato ou sulfo; morfolino; ou fenil-amino, ou N-alquil(C_1-C_4)-N-fenil-amino (onde a alquila é não-substituída ou substituída com hidróxi, sulfo ou sulfato), cada um não-substituído ou substituído no anel fenila com sulfo, carbóxi, acetil-amino, cloro, metila ou metóxi; ou naftil-amino não-substituído ou substituído com 1 a 3 grupos sulfo, ou é um radical reativo à fibra da fórmula (3c') ou (3d')



Y é vinila, β -cloro-etila ou β -sulfato-etila,

X_1 é cloro ou flúor, e

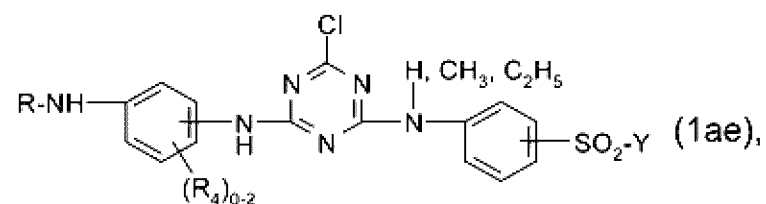
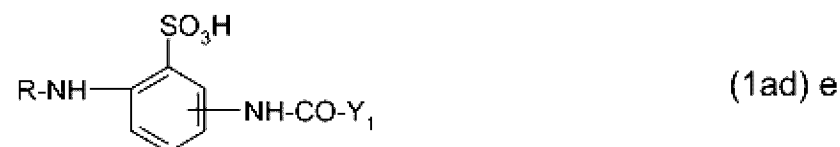
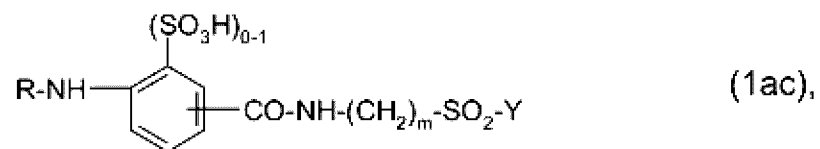
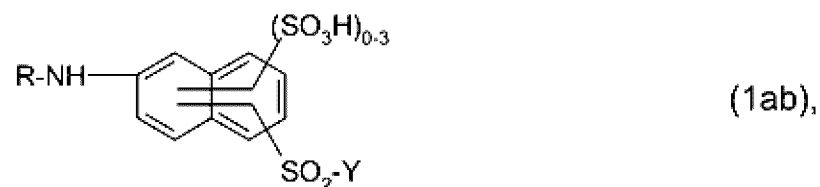
m é um número 2 ou 3.

2. Partículas funcionalizadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o derivado de poli-isocianato é obtido pela reação do poli-isocianato com 1 a 80% em mol, de preferência, 5 a 30% em mol, e, particularmente, 10 a 20% em mol, do precursor de grupo bloqueador ou precursor de grupo reativo à fibra, com base na quantidade estequiométrica de grupos isocianato

dentro da molécula de poli-isocianato.

3. Partículas funcionalizadas, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizadas pelo fato de que o precursor de grupo bloqueador é um composto selecionado do grupo de butano-2-on-oxima, imidazol e 3-amino-propil-trietóxi-silano.

4. Partículas funcionalizadas, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizadas pelo fato de que o precursor de grupo reativo à fibra é um composto da fórmula



nas quais

R é hidrogênio,

(R₄)₀₋₂ denota entre 0 e 2 substituintes idênticos ou

diferentes selecionados do grupo de halogênio, alquila de C₁-C₄, alcóxi de C₁-C₄, e sulfo

Y₁ é um grupo -CH(Br)-CH₂-Br ou -C(Br)=CH₂,

Y é vinila, β-cloro-etila ou β-sulfato-etila, e

m é um número 2 ou 3.

5. Partículas funcionalizadas, de acordo com a reivindicação 2, caracterizadas pelo fato de que o poli-isocianato corresponde a um diisocianato ou triisocianato, de preferência um diisocianato.

6. Processo para preparação de partículas funcionalizadas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

preparar uma dispersão de óleo-em-água, e

causar a polimerização por condensação na interface óleo-água ao redor de cada gotícula de óleo dispersada de

(i) pelo menos um derivado de poli-isocianato selecionado do grupo de poli-isocianatos parcialmente bloqueados e poli-isocianatos parcialmente modificados com grupos reativos de fibras, dissolvidos na fase oleosa hidrofóbica, e

(ii) pelo menos uma poliamina ou álcool poli-ídrico dissolvido na fase aquosa.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a fase oleosa contém adicionalmente uma substância que deve ser encapsulada.

8. Processo para preparação de compostos ou substratos modificados com as micropartículas funcionalizadas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreendendo reagir os ditos compostos ou substratos com as micropartículas funcionalizadas, como definidas na reivindicação 1, de tal modo que as micropartículas adiram aos compostos ou substratos.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que os materiais fibrosos que contêm grupos hidroxila ou que contêm nitrogênio são tratados com as micropartículas funcionalizadas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, ou com as micropartículas funcionalizadas, obtidas pelo processo como definido na reivindicação 6 ou 7.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os materiais fibrosos são materiais têxteis fibrosos que contêm celulose.

11. Poli-isocianatos, caracterizados pelo fato de que são parcialmente modificados com um grupo reativo à fibra, como definido na reivindicação 1.