



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

(11) BR 112019003762-4 B1



(22) Data do Depósito: 19/09/2017

(45) Data de Concessão: 06/09/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE FRAGRÂNCIA ENCAPSULADA, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E USO DA MESMA

(51) Int.Cl.: B01J 13/14; C11D 3/50.

(30) Prioridade Unionista: 19/09/2016 GB 1615905.5.

(73) Titular(es): GIVAUDAN SA.

(72) Inventor(es): EMMANUEL AUSSANT; IAN MICHAEL HARRISON; SANDRA GUINEBRETIERE; FRÉDÉRIC BLONDEL; GUILLAUME JEANSON.

(86) Pedido PCT: PCT EP2017073615 de 19/09/2017

(87) Publicação PCT: WO 2018/050914 de 22/03/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/02/2019

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a uma composição de fragrância encapsulada compreendendo pelo menos uma microcápsula dispersa em um meio de dispersão, a dita pelo menos uma microcápsula compreendendo um núcleo de óleo fragrância e uma concha carregada positivamente, que compreende um produto de reação de pelo menos um isocianato anionicamente modificado pelo menos difuncional com uma amina ou álcool, preferivelmente uma poliamina, e onde a concha é formada ao redor de gotícula de material de núcleo que é estabilizado com um estabilizador coloidal carregado positivamente. Além disso, a invenção refere-se a um processo de formação de ditas composições de fragrâncias encapsuladas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE FRAGRÂNCIA ENCAPSULADA, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E USO DA MESMA**".

Campo

[001] A presente invenção refere-se à composição de perfume encapsulada compreendendo microcápsulas de núcleo - invólucro contendo perfume, carregadas positivamente dispersas em um meio de dispersão, as microcápsulas compreendendo um invólucro de poliureia ou poliuretano e um núcleo contendo perfume, um processo para preparação de composição e seu uso em produtos de consumidor.

Antecedentes da Invenção

[002] Uma microcápsula é um objeto substancialmente esférico, que consiste em um núcleo e um material de parede circundando o núcleo, onde o núcleo em princípio pode ser um componente sólido, líquido ou gasoso. Para muitas aplicações a parede é formada por um material polímero. Microcápsulas usualmente têm um diâmetro médio de volume de 1 a 1000 μm .

[003] Um grande número de materiais de invólucro é conhecido para produção de paredes de microcápsulas. O invólucro pode consistir tanto em materiais naturais, semissintéticos ou sintéticos. Materiais naturais de invólucros são, por exemplo, goma arábica, agar agar, agarose, maltodextrinas, ácido algínico, ou seus sais, por exemplo, alginato de sódio ou alginato de cálcio, gorduras e ácidos graxos, álcool cetílico, colágeno, quitosano, lecitinas, gelatina, albumina, shellac, polissacarídeos, como amido ou dextrano, polipeptídeos, hidrolisados de proteína, sucrose e ceras. Materiais de invólucros semissintéticos são, inter alia, celuloses quimicamente modificadas, em particular ésteres de celulose e éteres de celulose, por exemplo, acetato de celulose, etil celulose, hidroxipropil celulose, hidroxipropil metil celulose e carboximetil celulose, e também derivados de amido, em particular éteres

de amido e ésteres de amido. Materiais sintéticos de invólucros são, por exemplo, polímeros, tais como poliacrilatos, poliamidas, álcool polivinílico, polivinil pirrolidona, poliureia, poliuretano ou aminoplasto.

[004] Dependendo do tipo de material de formação de invólucro, e o processo de produção, microcápsulas são formadas em cada caso com diferentes propriedades, como diâmetro, distribuição de tamanho e propriedades físicas e/ou químicas.

[005] Microcápsulas de núcleo - invólucro de poliureia obtidas através de reação de dois di-isocianatos e uma poliamina são bem conhecidas na técnica, por exemplo, a partir de WO 2011/161229 ou WO 2011/160733. De acordo com WO 2011/161229 ou WO 2011/160733 as microcápsulas de poliureia são preparadas na presença de polivinil pirrolidona (PVP) como um coloide protetor.

[006] Microcápsulas de núcleo - invólucro de poliureia são de interesse para aplicações de cuidados pessoais, cuidados domésticos e cuidados de família. Para assegurar sua adoção nestas aplicações, elas têm de exibir deposição sobre um substrato, tal como têxtil, pele, cabelos ou outras superfícies pretendidas serem tratadas.

[007] É conhecido que microcápsulas revestidas com um material carregado positivamente exibem aperfeiçoada deposição quando aplicadas a um situs, como tecido. Realmente, materiais de revestimento que são aplicados a microcápsulas de modo a proporcionarem uma carga positiva algumas vezes são referidos como “auxiliares de deposição”

[008] WO 01/62376 refere-se a microcápsulas, onde a superfície destas microcápsulas tem uma carga positiva. A carga positiva é criada tanto através de seleção de materiais formadores de parede que são carregados positivamente, ou através de modificação de parede de cápsula após sua formação através de aplicação de uma superfície de revestimento de um composto catiônico.

[0009] WO 2011/123730 descreve um processo para revestimento de microcápsulas com um polímero catiônico, onde uma quantidade suficiente de um polímero catiônico é adicionada para microcápsulas pré-formadas carregadas negativamente de modo a obter uma microcápsula de superfície modificada transportando um potencial zeta positivo.

[0010] US 2012/0148644 refere-se a microcápsulas de poliuretano ou poliureia, que podem ser modificadas com um polímero, que é selecionado de um polímero anfotérico ou catiônico, tal como poliquaternium-6, poliquaternium-47, polivinil amina e seus copolímeros com vinil formamida.

[0011] US 2006/0216509 refere-se a microcápsulas, onde as paredes das microcápsulas consistem em um produto de reação de guanidina e poli-isocianato. As microcápsulas resultantes contêm grupos catiônicos latentes, pelo que é pretendido que as microcápsulas têm um caráter catiônico sob condições limitadas, por exemplo, em um baixo valor de pH. Microcápsulas com uma carga catiônica permanente são obtidas por quaternização de funcionalidades amina após as microcápsulas serem formadas usando sulfato de dimetila como um agente de quaternização. Sulfato de dimetila é conhecido como um agente extremamente tóxico, carcinogênico, mutagênico e corrosivo. Ele é banido para muitas aplicações, e é certamente impróprio para uso em produtos de consumidores.

[0012] US 2006/0216509 descreve no exemplo 7 cápsulas catiônicas que transportam uma carga positiva permanente. Estas podem ser obtidas através de uma reação de sulfato de dimetila com uma dispersão de cápsulas. A dispersão de cápsulas pode ser preparada através de mistura de uma solução de álcool polivinílico e uma solução de poliisocianato. Após adição de solução de carbonato de guanidínio a esta mistura, a mistura é gradualmente aquecida para 70°C e uma solução

de penta etileno hexamina em água é adicionada. A dispersão obtida é resfriada para temperatura ambiente. A seguir, sulfato de dimetila é adicionado à dispersão de cápsulas e a mistura foi aquecida para 50°C e agitada nesta temperatura por duas horas. Finalmente, a dispersão é resfriada para temperatura ambiente e estabilizada através de adição de um espessante.

[0013] À despeito de extensa literatura devotada à provisão de perfumaria encapsulada, atualmente não há composição de perfume encapsulada comercialmente aceitável que proporcione boa deposição enquanto liberando bom desempenho olfativo.

Sumário da Invenção

[0014] O pedido de patente é endereçado a deficiências na técnica anterior e provê em um primeiro aspecto uma composição de fragrância encapsulada compreendendo pelo menos uma microcápsula dispersa em um meio de dispersão, a dita pelo menos uma microcápsula compreendendo um núcleo de fragrância e um invólucro carregado positivamente que compreende um produto de reação de pelo menos um isocianato modificado anionicamente pelo menos difuncional com uma amina ou álcool, preferivelmente uma poliamina, e onde o invólucro é formado ao redor de uma gotícula de material de núcleo que é estabilizado com um estabilizador coloidal carregado positivamente.

[0015] Em um outro aspecto a invenção provê um produto de consumidor compreendendo a dita composição de fragrância encapsulada.

[0016] Ainda em um outro aspecto a invenção provê um processo de formação de composição de fragrância encapsulada compreendendo a formação de invólucro carregado positivamente que compreende um produto de reação de pelo menos um isocianato modificado anionicamente pelo menos difuncional com uma amina ou álcool, preferivelmente uma poliamina com um núcleo de fragrância.

[0017] A presente invenção refere-se à composição de fragrância

encapsulada compreendendo microcápsula de núcleo - invólucro, o invólucro compreendendo um produto de reação de pelo menos um isocianato modificado na ionicamente pelo menos difuncional com uma amina ou álcool, preferivelmente uma poliamina e encapsulando um núcleo contendo perfume, onde a microcápsula está carregada positivamente.

[0018] A presente invenção ainda refere-se à dita composição de fragrância encapsulada compreendendo microcápsulas de núcleo - invólucro dispersas em um meio de suspensão.

[0019] A presente invenção ainda refere-se à dita composição de fragrância encapsulada que está na forma de um pulverizado seco.

[0020] A presente invenção ainda refere-se à preparação de dita composição de fragrância encapsulada.

[0021] A presente invenção ainda refere-se ao uso de dita composição de fragrância encapsulada em uma composição de cuidados pessoais, uma composição de cuidados domésticos ou uma composição de cuidados de lavanderia.

[0022] A presente invenção ainda refere-se ao uso de dita composição de fragrância encapsulada para acabamento de têxteis, papéis ou não tecidos.

Descrição Detalhada da Invenção

[0023] A invenção é baseada na surpreendente descoberta de que através de introdução de uma espécie carregada positivamente como um estabilizador coloidal em uma fase aquosa antes de emulsificação e antes de formação de microcápsulas, é possível incorporar uma carga positiva no invólucro que permaneceu substancialmente constante e não é lavada durante formação de cápsula, ou subsequentemente durante estocagem e uso. Além disso, isto pode ser obtido sem afetar negativamente a estabilidade física da microcápsula ou seu desempenho olfativo.

[0024] As microcápsulas de núcleo - invólucro da invenção têm um núcleo de óleo fragrância e um invólucro carregado positivamente, que é um produto de reação de pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente pelo menos difuncional com aminas, preferivelmente com poliaminas, na presença de um estabilizador coloidal carregado positivamente.

[0025] Em particular, foi verificado que o uso de um isocianato modificado anionicamente na presença de um estabilizador coloidal carregado positivamente facilita a formação de emulsão. Sem desejar ser preso por qualquer teoria particular, a requerente acredita que o isocianato modificado anionicamente e o estabilizador coloidal carregado positivamente formam um complexo estável em ter espécies carregadas opostamente.

[0026] Além disso, as microcápsulas de núcleo - invólucro obtidas são carregadas positivamente. De modo a obter microcápsulas é necessário adicionar o estabilizador coloidal carregado positivamente antes de emulsificação e antes de formação de invólucro. As resultantes microcápsulas foram verificadas possuírem uma carga positiva. O invólucro de microcápsula é formado através de uma convencional reação de poliadição de pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente e pelo menos uma amina polifuncional ou álcool ao redor de gotículas de material de núcleo estabilizado pelo estabilizador coloidal carregado positivamente. Possivelmente como um resultado de migração de algum do estabilizador coloidal carregado positivamente no invólucro, onde ele se torna arrastado, as resultantes microcápsulas são carregadas positivamente e além disso possuem um potencial zeta positivo que permanece substancialmente constante durante o período de estocagem e em uso, indicando que o material carregado positivamente não é lavado fora da microcápsula em qualquer extensão apreciável durante o tempo de vida da microcápsula. Além disso, as micro-

cápsulas mostram excelente desempenho olfativo e estabilidade de cápsula. Ao contrário, adição de estabilizador coloidal carregado positivamente durante formação de invólucro, antes que formando microcápsulas discretas, o resultado é a formação de agregados poliméricos não funcionais e disformes.

[0027] Em uma modalidade da invenção, a microcápsula de núcleo - invólucro é fabricada de um produto de reação de uma mistura de pelo menos dois diferentes poli-isocianatos com pelo menos uma amina poli-funcional, onde a reação de formação de invólucro ocorre ao redor de gotículas de material de núcleo estabilizado pelo estabilizador coloidal carregado positivamente, e onde a mistura dos pelo menos dois poli-isocianatos compreende pelo menos um poli-isocianato não iônico (A) e pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente (B).

[0028] Através de adicional uso de poli-isocianatos não iônicos, propriedades físicas das microcápsulas de núcleo - invólucro, incluindo sua resistência a fratura ou distribuição de tamanho de partículas podem ser melhor controladas.

Isocianatos:

[0029] Em geral, isocianatos são derivados orgânicos N-substituídos ($R-N=C=O$) de ácido isociânico ($HNCO$) tautomérico no estado livre com ácido ciânico. Isocianatos orgânicos são compostos nos quais o grupo isocianato ($-N=C=O$) está ligado a um radical orgânico. Isocianatos polifuncionais são compostos com dois ou mais (por exemplo, 3, 4, 5, etc.) grupos isocianato na molécula.

[0030] Preferivelmente, o poli-isocianato compreende pelo menos um isocianato difuncional. Em uma modalidade especial, o poli-isocianato é selecionado exclusivamente de isocianatos difuncionais, os alofanatos, isocianuratos, uretdionas ou carbodiimidas de isocianatos difuncionais e suas misturas.

[0031] Em geral, apropriados poli-isocianatos são todos isociana-

tos aromáticos, alicíclicos e alifáticos, contanto que eles tenham pelo menos dois grupos isocianato reativos.

[0032] Preferivelmente, o componente poli-isocianato tem um teor médio de 2 a 4 grupos NCO. É dada preferência ao uso de diisocianatos, isto é, ésteres de ácido isociânico com a estrutura genérica $O=C=N-R'-N=C=O$ onde R' é um radical alifático, alicíclico ou aromático.

Poli-isocianatos modificados anionicamente:

[0033] Preferivelmente, os poli-isocianatos modificados anionicamente contêm pelo menos dois grupos isocianato e pelo menos um grupo funcional, selecionado de grupos aniônicos/anionogênicos, grupos polietileno e suas combinações. Apropriados grupos aniônicos ou anionogênicos são grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfônico, grupos ácidos fosfônicos e os seus sais. Preferivelmente, os poli-isocianatos modificados anionicamente contêm um ou mais de um grupo ácido sulfônico ou um seu sal na molécula. Apropriados sais são, por exemplo, sais de sódio, potássio e amônio. Sais de amônio são especialmente preferidos. Bases preferidas para neutralização de grupos aniônicos são selecionadas de, por exemplo, amônia, NaOH, KOH, C_{1-6} alquil aminas, preferivelmente n-propil amina e n-butil amina, dialquil aminas, preferivelmente dietil propil amina e dipropil metil amina, trialquil aminas, preferivelmente trietilamina e tri-isopropil amina, C_{1-6} alquil dietanol aminas, preferivelmente metil- ou etil dietanol amina e di- C_{1-6} alquil etanol aminas.

[0034] Poli-isocianatos modificados anionicamente preferidos são obtidos através de reação de poli-isocianatos com ácido 2-(ciclo hexil amino) etano sulfônico e/ou ácido 3-(ciclo hexil amino) propano sulfônico.

[0035] Poli-isocianatos modificados anionicamente mais preferidos são obtidos através de reação de poli-isocianatos com ácido 2-(ciclo

hexil amino) etano sulfônico e/ou ácido 3-(ciclo hexil amino) propano sulfônico, onde o poli-isocianato é suprimido do di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de tetrametileno, di-isocianato de isoforona, 4,4'-di-isocianato de diciclo hexil metano, di-isocianato de 2,4- e 2,6-toluileno e suas misturas de isômeros, di-isocianatos de difenil metano, biurets, alofanatos e/ou isocianuratos dos poli-isocianatos mencionados anteriormente.

[0036] Em particular, poli-isocianatos modificados anionicamente são selecionados em cada caso a partir de di-isocianato de hexametileno anionicamente modificado, di-isocianato de isoforona, 4,4'-di-isocianato de dicilo hexil metano, o isocianurato de di-isocianato de hexametileno ou suas misturas.

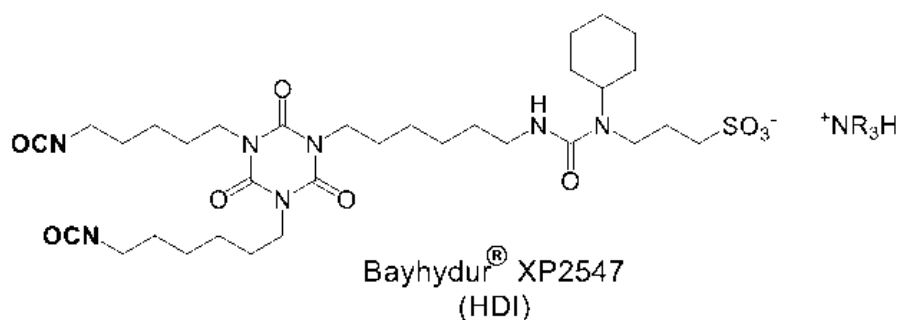
[0037] Apropriados poli-isocianatos modificados anionicamente são descritos em US 2004/0034162 que é aqui incorporada por referência.

[0038] Preferidos poli-isocianatos modificados anionicamente têm

- uma funcionalidade isocianato média de pelo menos 1,8,
- um teor de grupos isocianato (calculado como NCO; peso molecular = 42) de 4,0 a 26,0% em peso,
- um teor de grupos sulfonato (calculado como SO₃; peso molecular = 80) de 0,1 a 7,7% em peso e
- opcionalmente um teor de unidades de óxido de etileno ligadas dentro de cadeias poliéter (calculadas como C₂H₂O; peso molecular = 4,4) de 0 a 19,5% em peso, onde as cadeias poliéter contêm uma média estatística de 5 a 55 unidades óxido de etileno.

[0039] Poli-isocianatos anionicamente modificados preferidos são selecionados de di-isocianato de hexametileno anionicamente modificado, di-isocianato de hexametileno anionicamente modificado, isocianuratos anionicamente modificados de di-isocianato de hexametileno e suas misturas.

[0040] Poli-isocianatos anionicamente modificados comercialmente disponíveis preferidos são isocianuratos modificados de diisocianato de hexametileno vendido por Bayer AG sob a marca registrada Bayhydur®, por exemplo, Bayhydur® XP2547. Ele tem a seguinte fórmula:



Misturas de Isocianatos:

[0041] Como mencionado acima, em uma modalidade da invenção, uma mistura de pelo menos dois diferentes poli-isocianatos é empregada na reação de policondensação com as aminas, a mistura compreendendo dois poli-isocianatos estruturalmente diferentes (A) e (B). Em particular, a mistura compreende pelo menos um poli-isocianato não iônico (A) e pelo menos um isocianato anionicamente modificado. (B).

[0042] Preferivelmente, o isocianato anionicamente modificado (B) contém pelo menos um grupo ácido sulfônico na molécula.

[0043] Apropriados poli-isocianatos de tipo (A) são poli-isocianatos não iônicos transportando pelo menos dois grupos NCO.

[0044] Poli-isocianatos não iônicos podem ser selecionados do grupo consistindo em isocianatos úteis na formação de microcápsulas de poliureia incluindo isocianatos di- e tri-funcionalizados como 1,6-diisocianato de hexano, 1,5-diisocianato de 2-metil pentano, 1,5-diisocianato de 3-metil pentano, 1,4-diisocianato de 2,3-dimetil butano, 2-etil-1,4-diisocianato de butano, 1,5-diisocianato de pentano, 1,4-diisocianato de butano, 1,3-diisocianato de propano, 1,10-diisocianato de decano, 1,2-diisocianato de ciclo butano, bis-(4-isocianato de ciclo

hexil metano, ou 3,3,5-trimetil-5-isocianato de metil-1-isocianato de ciclo hexano, di-isocianato de isoforona (IPDI), 1,6-di-isocianato de hexametileno (HDI), di-isocianato de 4,4-difenil metano hidrogenado (HMDI).

[0045] Outros isocianatos úteis também incluem os oligômeros baseados naqueles monômeros isocianato, tal como homopolímero de 1,6-di-isocianato de hexano. Todos aqueles monômeros e oligômeros são vendidos sob a marca registrada Desmodur por Bayer.

[0046] Preferivelmente, poli-isocianatos de tipo (A) são selecionados de di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de tetrametileno, 4,4'-di-isocianato de díciclo hexil metano, di-isocianato de 2,4- e 2,6-toluileno e suas misturas de isômeros, di-isocianato de 2,4'- e 4,4'-difenil metano e suas misturas de isômeros, di-isocianato de xilileno (por exemplo, Desmodur® quix 175 vendido por Covestro), opcionalmente como um aduto de trimetilol propano (TMP) (por exemplo, comercialmente disponível sob a marca registrada Takenate™ D-110N), os biuretos, alofanatos e/ou isocianuratos dos poli-isocianatos mencionados anteriormente ou suas misturas.

[0047] Isocianatos comercialmente disponíveis preferidos de tipo (A) são di-isocianato de díciclo hexil metano vendido por Bayer AG sob a marca registrada Desmodur® W1™.

[0048] Isocianatos comercialmente disponíveis preferidos de tipo (A) são di-isocianato de hexametileno vendido por Bayer AG sob a marca registrada Desmodur® N3200™.

[0049] Isocianatos comercialmente disponíveis também preferidos de tipo (A) são di-isocianato de isoforona vendido por Bayer AG sob a marca registrada Desmodur® N3300™.

[0050] Em uma modalidade preferida, os isocianatos de tipo (A) são selecionados de di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de isoforona, 4,4'-di-isocianato de díciclo hexil metano, o isocianurato de

di-isocianato de hexametileno ou suas misturas e os isocianatos de tipo (B) são selecionados de di-isocianato de hexametileno anionicamente modificado, di-isocianato de isoforona anionicamente modificado, 4,4'-di-isocianato de díciclo hexil metano anionicamente modificado, o isocianurato anionicamente modificado de di-isocianato de hexametileno ou suas misturas.

[0051] Ainda em uma modalidade preferida, a mistura de pelo menos dois diferentes poli-isocianatos compreende pelo menos um poli-isocianato não iônico (A) e pelo menos um isocianato anionicamente modificado (B), onde os di-isocianatos anionicamente modificados (B) preferivelmente contêm pelo menos um grupo ácido sulfônico na molécula.

[0052] Em particular, o poli-isocianato de tipo (A) é di-isocianato de hexametileno, 4,4'-di-isocianato de díciclo hexil metano ou uma mistura dos mesmos e o poli-isocianato de tipo (B) é di-isocianato de hexametileno anionicamente modificado, isocianurato anionicamente modificado de di-isocianato de hexametileno, 4,4'-di-isocianato de díciclo hexil metano anionicamente modificado ou suas misturas.

[0053] A razão em peso dos poli-isocianatos (A) e (B) está preferivelmente na faixa de 10:1 a 1:10, mais preferivelmente na faixa de 5:1 a 1:5 e em particular na faixa de 4:1 a 1:1.

[0054] Também é possível usar misturas de diferentes isocianatos de tipos (A) e (B). Além de isocianatos (A) e (B), ainda isocianatos também podem ser adicionalmente usados no processo de acordo com a invenção.

[0055] Os ainda isocianatos podem ser selecionados do grupo consistindo em compostos com 2 a 5 grupos isocianato, pré-polímeros isocianato com um número médio de 2 a 5 grupos isocianato e suas misturas. Estas incluem, por exemplo, di-, tri- e superiores poli-isocianatos alifáticos, ciclo alifáticos e aromáticos.

[0056] Preferivelmente, o poli-isocianato é selecionado de di-isocianato de hexametileno (HDI), di-isocianato de tetrametileno, di-isocianato de etileno, 1,2-di-isocianato de dodecano, di-isocianato de 4-isocianato de metila, 4,4',4''-tri-isocianato de trifenil metano, 1,6-di-isocianato de 2,2,4-trimetil hexano, 1,6-di-isocianato de 2,4,4-trimetil hexano, di-isocianato de isoforona (= 3,5,5-trimetil ciclo hexil isocianato de 3-isocianato de metila, 1-isocianato-3-isocianato de 3,5,5-trimetil ciclo hexano, IPDI), di-isocianato de 2,3,3-trimetil hexametileno, di-isocianato de 1,4-ciclo hexileno, 1-metil-2,4-di-isocianato de ciclo hexano, 4,4'-di-isocianato de diciclo hexil metano (= isocianato de metileno-bis-(4-ciclo hexila)), di-isocianato de 1,3-fenileno, di-isocianato de 1,4-fenileno, di-isocianato de 2,4- e 2,6-toluileno e suas misturars de isômeros, di-isocianato de 1,5-naftileno, di-isocianato de 2,4'- e 4,4'-difenil metano (MOi), misturas de di-isocianatos de difenil metano e homólogos mais altamente policíclicos de di-isocianato de difenil metano (MDI polimérico), di-isocianato de 4,4'-difenil metano hidrogenado (12MDI), di-isocianato de xilileno (XDI), 1,3-bis(isocianato) de metil ciclo hexano, di-isocianato de 1,4-bis(isocianato metil) ciclo hexano tetra metil xilol (TMXDI), di-isocianato de 4,4'-dibenzila, di-isocianato de 4,4'-difenil dimetil metano, di-isocianatos de di- e tetra-alquil difenil metano, di-isocianatos de ácido graxo dímero, di-isocianatos clorados e bromados, 4,4'-di-isocianato de fenil perflúor etano, 1,4-di-isocianato de tetra metoxi butano, di-isocianatos contendo fósforo, di-isocianatos contendo enxofre, poli-isocianatos anionicamente modificados, isocianato contendo óxido de polietileno, oligômeros dos poli-isocianatos mencionados anteriormente que contêm grupos uretano, alofanato, isocianurato, uretdiona, carbodi-imida ou biureto, e suas misturas.

[0057] Apropriados poli-isocianatos clorados e bromados compreendem poli-isocianatos com átomos de halogênio reativos. Preferivelmente, o poli-isocianato clorado e bromado é selecionado de 2,4-di-

isocianato de 1-cloro metil fenila, 2,6-di-isocianato de 1-bromo metil fenila, 4,4'-difenil di-isocianato de 3,3-biscloro metil éter,

[0058] Apropriados poli-isocianatos contendo enxofre são obtidos, por exemplo, através de reação de 2 moles de di-isocianato de hexa-metileno com 1 mol de tiodiglicol ou sulfeto de diidroxí di-hexila.

Aminas:

[0059] No sentido da invenção, o termo amina polifuncional representa aminas que compreendem pelo menos dois grupos capazes de reagirem com grupos NCO, onde pelo menos um dos grupos capazes de reagir com grupos NCO é um grupo amino primário ou secundário. Quando a amina polifuncional contém somente um grupo amino primário ou secundário, ela conterá um ou mais adicionais grupos funcionais que são capazes de reagirem com grupos NCO em uma reação de polimerização. Em princípio são apropriados grupos contendo átomo de hidrogênio. Os grupos das aminas polifuncionais que são reativos na direção de grupos NCO são preferivelmente escolhidos de grupos hidroxila e grupos amino primários e secundários.

[0060] Reação de grupos NCO com grupos amina conduz à formação de grupos ureia. Reação de grupos NCO com grupos OH conduz à formação de grupos uretano. Compostos contendo somente um átomo de hidrogênio ativo por molécula conduzem a uma terminação da cadeia de polímero e podem ser empregados como reguladores. Compostos contendo mais de dois átomos de hidrogênio ativo por molécula conduzem à formação de poliureias ramificadas.

[0061] Os compostos que contêm pelo menos um átomo de hidrogênio ativo por molécula são usualmente empregados em um excesso molar de átomos de hidrogênio ativo em relação aos grupos NCO do poli-isocianato. A quantidades de aminas polifuncionais que é introduzida está usualmente em um excesso molar em relação à quantidade estequiométrica necessária para converter os grupos isocianato livres.

Apropriados poli-isocianatos, amins polifuncionais, componentes opcionais que tomam parte na reação de poliadição, componentes lipofílicos, coloides protetores, agentes estabilizantes e ainda aditivos, são mencionados abaixo.

[0062] A amina polifuncional é preferivelmente selecionada de diaminas, aminoálcoois, poliaminas poliméricas, melaminas, ureia, hidrazinas e suas misturas.

[0063] Apropriadas diaminas são, por exemplo, 1,2-etileno diamina, 1,3-propileno diamina, 1,4-diamino butano, 1,5-diamino pentano, 1,6-diamino hexano, 1,3-diamino-1-metil propano, 1,4-diamino ciclo hexano, piperazina e suas misturas.

[0064] Apropriados aminoálcoois são, por exemplo, 2-amino etanol, 2-(N-metil amino) etanol, 3-amino propanol, 4-amino butanol, 1-etil amino butan-2-ol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 4-metil-4-amino pentan-2-ol, etc.

[0065] Apropriadas poliaminas poliméricas são em princípio polímeros lineares ou ramificados que têm pelo menos dois grupos amino primários ou secundários. Adicionalmente, estes polímeros podem ter grupos amino terciários na cadeia de polímero.

[0066] Em uma modalidade preferida, a amina polifuncional compreende ou consiste em pelo menos uma polietileno imina.

[0067] No processo de acordo com a invenção como uma amina polifuncional polietileno iminas, especialmente com um peso molecular de pelo menos 500 g/mol, preferivelmente de 600 a 30.000 ou 650 a 25.000 g/mol e em particular de 700 a 10.000 g/mol ou 850 a 5000 g/mol, são preferivelmente usadas.

[0068] É dada preferência a poliaminas poliméricas tendo um peso molecular ponderal médio de pelo menos 500 g/mol. Mais preferidas são poliaminas poliméricas tendo um peso molecular ponderal médio de 500 a 1 000 000, em particular de 650 a 2 000 000, especialmente

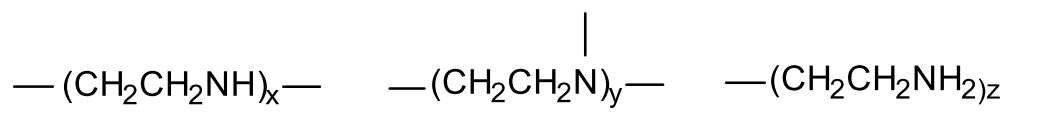
de 700 a 100.000, mais especialmente de 800 a 50.000.

[0069] A poliamina polimérica é preferivelmente selecionada de polialquileno iminas, polivinil aminas, poliéter aminas, etc. Mais preferivelmente, a poliamina polimérica é selecionada de polialquileno iminas, em particular polietileno iminas.

[0070] Polietileno iminas preferidas são dietileno triamina, trietileno tetra amina, tetra etileno pentamina, etileno propileno triamina, triamino propil amina e polietileno iminas superiores.

[0071] Em uma modalidade preferida, a poliamina polimérica é selecionada de polietileno iminas tendo um peso molecular ponderal médio de pelo menos 300 g/mol.

[0072] Apropriadas polietileno iminas contêm as seguintes unidades de repetição:



onde

x é de 8 a 1500, preferivelmente de 10 a 1000;

y é de 0 a 10, preferivelmente de 0 a 5, especialmente 0;

z é 2+y.

[0073] Polietileno iminas preferidas são polietileno iminas lineares, onde x é de 8 a 1500, y é 0 e z é 2.

[0074] Polietileno iminas comercialmente disponíveis preferidas são vendidas por BASF SE sob a marca registrada Lupasol® e as marcas registradas Jeffamine® de Huntsman, particularmente Lupasol TM G100.

[0075] Nos processos de acordo com a invenção, polietileno iminas com um peso molecular de pelo menos 500 g/mol, preferivelmente de 600 a 30.000 ou 650 a 25.000 g/mol e em particular de 700 a 5000 g/mol ou 850 a 2500 g/mol, são preferivelmente usadas.

[0076] É preferido usar polietileno imina : compostos isocianato em

uma razão em peso de 1:1 a 1:5, especialmente 1:2 a 1:3, ou em uma razão de peso seco de 1:1 a 1:10, especialmente 1:4 a 1:6.

Álcoois:

[0077] Como uma alternativa para as aminas discutidas acima, também compostos com grupos hidroxila, em particular álcoois, podem ser usados para reagirem com grupos NCO e pelo que formando poliuretano. Apropriados compostos contendo grupos hidroxila podem ser selecionados do grupo consistindo em policarbonato dióis, polióis sulfonados, álcoois polivinílicos, derivados de cellulose, polietileno glicol (PEG), poliéster polioliol, policaprolactona polioliol, resorcinol, ácido poliacrílico, amido e trietanol amina.

Estabilizadores coloidais:

[0078] É convencional empregar polímeros como estabilizadores coloidais durante formação de microcápsula.

[0079] Na presente invenção, o polímero carregado positivamente empregado como um estabilizador coloidal pode ser um polímero anfotérico, que transporta cátions poliatômicos, e mais particularmente um copolímero anfotérico, que transporta cátions poliatômicos.

[0080] Em uma modalidade da invenção, o estabilizador coloidal é um copolímero anfotérico compreendendo 1 a 99% em mol de uma unidade catiônica; e 1 a 99% em mol de uma unidade que pode formar ânions.

[0081] Em uma modalidade mais particular, o copolímero pode ser um terpolímero compreendendo 1 a 99% em mol de uma unidade catiônica; e 1 a 99% em mol de uma unidade que pode formar ânions. Ainda mais particularmente, o terpolímero compreendendo 1 a 99% em mol de uma unidade catiônica; 1 a 99% em mol de uma unidade que pode formar ânions; e 0 a 50% em mol de uma unidade não iônica.

[0082] Em uma modalidade da invenção o estabilizador coloidal é um copolímero anfotérico compreendendo 2 a 99% em mol, ainda mais

particularmente 30 a 95% em mol, e mais particularmente ainda 60 a 90% em mol de uma unidade catiônica; e 1 a 98% em mol, mais particularmente 5 a 70% em mol, ainda mais particularmente 10 a 40% em mol de uma unidade que pode formar ânions; e 0 a 50% em mol, e mais particularmente 0,1 a 5% em mol de uma unidade não iônica.

[0083] Por “unidade” é pretendida uma metade divalente de um polímero, que é derivado da reação de um particular monômero, assim, uma unidade catiônica é derivada de um monômero catiônico, uma unidade que pode formar ânions é derivada de um monômero contendo um grupo funcional que pode estar presente em forma aniônica, e uma unidade não iônica é derivada de um monômero não iônico. Em uma modalidade da invenção, o polímero anfótero contém mais unidades catiônicas do que unidades que podem formar ânions, e como tal, é caracterizado em que ele tem uma carga positiva líquida.

[0084] Em uma modalidade da invenção, os cátions poliatômicos são independentes de pH.

[0085] Em uma modalidade da invenção, os cátions poliatômicos são providos por grupos amônio quaternários.

[0086] Em uma modalidade da invenção a unidade catiônica é derivada de um monômero transportando funcionalidade de íon amônio quaternário, o dito monômero sendo selecionado de acrilamida, acrílico, vinila, alila ou maleico. Em particular e em uma maneira não limitante, o monômero catiônico é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em acrilato de dimetil amino etila quaternizado (ADAME), metacrilato de dimetil amino etila quaternizado (MADAME), cloreto de dimetil dialil amônio (DADMAC), cloreto de acril amido propil trimetil amônio (APTAC) e cloreto de metacrilamido propil trimetil amônio (MAPTAC). O monômero catiônico mais preferido é MAPTAC.

[0087] Em uma modalidade da invenção, a unidade que pode formar ânions é derivada de um monômero selecionado do grupo con-

sistindo em monômeros baseados em acrílico, inclui ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido maleico, ácido fumárico, e monômeros de ácido forte, por exemplo, monômeros com uma função tipo ácido sulfônico ou fosfônico tal como ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico, ácido vinil sulfônico, ácido vinil fosfônico, ácido alil sulfônico, ácido alil fosfônico, ácido estireno sulfônico. O monômero baseado em acrílico também pode ser qualquer um de sais solúveis em água destes monômeros; onde o sal é um sal de um metal alcalino, um metal alcalinoterroso ou um amônio. O monômero baseado em acrílico mais preferido é ácido acrílico, ácido metacrílico, ou um seu sal solúvel em água.

[0088] Em uma modalidade da invenção, a unidade não iônica é derivada de um monômero não iônico selecionado do grupo consistindo em monômeros de vinila solúveis em água, e mais particularmente acrilamida, metacrilamida, N-isopropil acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N-metilol acrilamida, N-vinil formamida, N-vinil acetamida, N-vinil piridina e/ou N-vinil pirrolidona também podem ser usadas. O monômero não iônico preferido é acrilamida.

[0089] Em uma particular modalidade, o estabilizante coloidal é um copolímero anfotérico formado de um monômero catiônico contendo grupos amônio quaternários; e um monômero que pode formar ânions, mais particularmente um monômero que é baseado em ácido acrílico, ácido metacrílico ou um seu derivado.

[0090] Em uma modalidade mais particular, o copolímero anfotérico é um copolímero de ácido acrílico ou ácido metacrílico, e cloreto de acrilamido propil trimetil amônio (APTAC) ou cloreto de metacrilamido propil trimetil amônio (MAPTAC).

[0091] Ainda em uma modalidade mais particular, o copolímero anfotérico é um terpolímero formado de monômero ácido acrílico, monômero MAPTAC e monômero acrilamida.

[0092] Em uma modalidade mais preferida, o copolímero de ácido acrílico/MAPTAC, e mais particularmente o terpolímero, é formado por reação de 1 a 2 equivalentes molares de monômero ácido acrílico com 4 equivalentes molares do monômero MAPTAC, mais particularmente 1 equivalente molar de monômero ácido acrílico para 4 equivalentes molares de monômero MAPTAC (por exemplo, Floset CAPS 37IL), e ainda mais particularmente 1,6 equivalentes molares de monômero de ácido acrílico para 4 equivalentes molares de monômero MAPTAC.

[0093] Em uma modalidade da invenção o copolímero tem um peso molecular de pelo menos 100.000 g/mol, e mais particularmente pelo menos 500.000 g/mol.

[0094] A quantidade de polímero anfólitico que pode ser empregada em uma composição de perfume encapsulada de acordo com a presente invenção pode ser de 1 a 20% em peso e mais particularmente 2 a 10% em peso baseado no peso da composição.

[0095] O polímero anfólitico pode ser preparado usando técnicas de polimerização que são bem conhecidas por aqueles versados. Estas técnicas de polimerização conhecidas incluem polimerização de solução; polimerização de gel; polimerização de precipitação; polimerização de emulsão inversa; polimerização de emulsão aquosa; polimerização de suspensão; e polimerização micelar.

[0096] O polímero anfólitico pode ser estruturado através de pelo menos um agente de estruturação, que pode ser escolhido do grupo compreendendo monômeros polietilenicamente insaturados (tendo pelo menos dois grupos funcionais insaturados como, por exemplo, vinila, alila, e acrílicos), e compostos tendo grupos funcionais epoxi. Por exemplo, tais agentes de estruturação incluem metileno bisacrilamida (MBA), triálil amina e diacrilato de polietileno glicol. Alternativamente, iniciadores macro como poliperoxídeos, compostos poliazo e agentes de politransferência como polímeros polimercaptano podem ser usados.

Microcápsulas:

[0097] Um importante parâmetro da composição de microcápsulas da invenção é diâmetro médio de volume. As microcápsulas de acordo com a invenção têm um diâmetro médio de volume de 2 a 90 μm , particularmente 5 a 60 μm , e mais particularmente 10 a 30 μm .

[0098] Para particulares aplicações, um específico diâmetro médio de volume pode ser vantajoso. Por exemplo, para condicionador de cabelos de rinsar, cápsulas com D50 de 10-13 μm são preferidas. Em outras aplicações, cápsulas com D50 de 20 μm podem ser preferidas.

[0099] O núcleo das microcápsulas é tipicamente 60 a 97% em peso e o invólucro da microcápsula é tipicamente 40 a 3% em peso, baseado no peso total da microcápsula, preferivelmente o núcleo é 70 a 95% em peso e o invólucro é 30 a 5% em peso, e em particular o núcleo é 80 a 90% em peso e o invólucro é 20 a 10% em peso baseado no peso total da microcápsula.

[00100] As microcápsulas de acordo com a invenção têm tipicamente uma quantidade de poliureia de pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 55% em peso, com referência ao peso total do invólucro.

[00101] O tamanho de partícula médio de volume é medido através de medições de dispersão de luz usando um instrumento Malvern 2000S e a teoria de dispersão Mie. O princípio da teoria Mie e como dispersão de luz pode ser usada para medir tamanho de cápsula pode ser encontrado, por exemplo, em H.C. van de Hulst, Light scattering by small particles. Dover, New York, 1981. A informação primária provida por dispersão estática de luz é a dependência angular da intensidade de dispersão de luz que, por sua vez, está ligada ao tamanho e forma das cápsulas. Entretanto, em um processo de operação padrão, o tamanho de uma esfera tendo um tamanho equivalente ao tamanho do objeto de difração, qualquer que seja a forma deste objeto, é calculado

através do suporte lógico proprietário Malvern provido com a aparelhagem. Em caso de amostras polidispersas, a dependência angular da intensidade de dispersão total contém informação sobre a distribuição de tamanho na amostra. A saída é um histograma representando o volume total de cápsulas pertencendo a uma dada classe de tamanho como uma função do tamanho de cápsula, enquanto um número arbitrário de classes tamanho 50 é tipicamente escolhido.

[00102] Experimentalmente, umas poucas gotas da dispersão contendo cerca de 10% de cápsulas são adicionadas a uma corrente circulante de água desgaseificada fluindo através de uma célula de dispersão. A distribuição angular da intensidade de dispersão é medida e analisada por suporte lógico proprietário Malvern para prover o tamanho médio e distribuição de tamanho das cápsulas presentes na amostra. No contexto da presente invenção, as porcentagens D10, D50 e D90 são usadas como características da distribuição de tamanho de cápsula, enquanto D50 corresponde à mediana (= média) da distribuição. Na presente invenção o termo "tamanho de partícula" significa "tamanho de partícula de volume".

[00103] No sentido da presente invenção o termo grupos catiônicos permanentes representa um grupo catiônico que não perde propriedades devido à mudança do valor de pH. Em geral, grupos catiônicos permanentes podem ser preparados por reação de grupos amino ou grupos fosfina com um agente alquilante tal como sulfatos de dialquila ou haletos de alquila. Em contraste, a protonação de um grupo amino ou grupo fosfina conduz a um grupo catiônico não permanente.

[00104] As microcápsulas de acordo com a invenção têm de mostrar boa deposição sobre o substrato e aderência ao substrato de modo a assegurar o benefício destas cápsulas na área de cuidados pessoais, cuidados domésticos, aplicações industriais ou institucionais ou hospitalares, proteções de materiais, indústria farmacêutica ou prote-

ção de instalações. A carga positiva dos grupos catiônicos permanentes dentro do invólucro das microcápsulas de acordo com a invenção aperfeiçoa a deposição de cápsulas. Em particular, a aderência das microcápsulas é aumentada, se a superfície do substrato é carregada negativamente.

[00105] Por isso, microcápsulas de acordo com a invenção com um potencial zeta de 6 a 100 mV, especialmente de 15 a 80 mV, e particularmente de 15 a 55 mV, são preferidas.

[00106] Potencial zeta é medido usando Zetasizer Nano Z. Antes de medição cápsulas foram preparadas como se segue:

[00107] Dispersão de cápsulas foi filtrada, lavada 5 vezes com água destilada e novamente dispersa.

[00108] Então 2g da dispersão foram adicionados a 8g de uma solução tampão em pH7.

[00109] Um laser com um comprimento de onda de 633 nm foi usado para as medições.

[00110] Uma dispersão estável no sentido da presente invenção representa uma dispersão de microcápsulas de poliureia que, com inspeção visível, não mostra sinal de separação de fase, tal como formação de creme, deposição, precipitação ou coagulação quando estocada por um período de duas semanas em uma temperatura de 50°C.

[00111] O termo “aquosa” que se aplica a soluções, fases ou dispersões significa no sentido da invenção água e misturas de água com pelo menos um solvente orgânico parcialmente miscível em água. Apropriados solventes orgânicos são, por exemplo, C₁₋₄ alcanóis. Os C₁₋₄ alcanóis são preferivelmente selecionados de entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, e n-butanol. Misturas de pelo menos um C₁₋₄ alanol com água preferivelmente compreende de 0,1 a 99,9% em peso, particularmente preferivelmente de 0,2 a 50% em peso, em particular de 0,3 a 10% em peso de pelo menos um C₁₋₄ alanol, baseado

no peso total da mistura. Em uma modalidade especial a solução aquosa consiste em água.

Ingredientes de Núcleo

[00112] O núcleo de microcápsula compreende pelo menos um ingrediente de perfume.

[00113] O pelo menos um ingrediente de perfume pode ser selecionado de qualquer um daqueles ingredientes de perfumes descritos em referência padrão conhecida pelo perfumista incluindo textos tal como o livro por S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA, ou suas versões mais recentes, ou em outros trabalhos de uma natureza similar, assim como na abundante literatura de patente no campo de perfumaria.

[00114] Em uma modalidade da invenção, se a composição de perfume contém um ingrediente de perfume aldeído, é preferido se o perfume também contém um ingrediente de perfume cíclico não aromático.

[00115] Em uma modalidade mais particular da presente invenção, o núcleo de microcápsula contém um ingrediente de perfume aldeído, um ingrediente de perfume cíclico não aromático, e um salicilato de alquila e/ou um acetal 2,2,2-tri-substituído, onde o ditto acetal tem a fórmula genérica



onde R_1 é um resíduo aromático ou alquila saturado ou insaturado tendo pelo menos 4 átomos de carbono, mais preferivelmente pelo menos 5 átomos de carbono e mais preferivelmente pelo menos 6 átomos de carbono, mas não mais que 10 átomos de carbono; R_2 e R_3 são selecionados independentemente de um resíduo alquila saturado ou insaturado tendo pelo menos um átomo de carbono; e R_4 e R_5 são selecionados independentemente de um grupo metila e/ou um grupo etila.

[00116] Em uma modalidade mais particular da invenção o perfume encapsulado compreende, em adição ao ingrediente de perfume aldeído,

um ingrediente de perfume cíclico não aromático e um salicilato de alquila.

[00117] Ainda em uma modalidade mais particular da invenção o núcleo de microcápsula compreende, em adição ao ingrediente de perfume aldeído, um ingrediente de perfume cíclico não aromático, um salicilato de alquila e um acetal 2,2,2-tri-substituído, definido acima.

[00118] O termo “ingrediente de perfume cíclico” como aqui usado refere-se a uma molécula útil como um ingrediente de perfume, que contém dentro de sua estrutura química uma série de átomos que formam um anel fechado. Este anel pode ser aromático ou alifático. Ele pode ser mono- ou poli-cíclico, e pode conter heteroátomos. O anel pode transportar substituintes ou ele pode ser não substituído.

[00119] O ingrediente de perfume aldeído pode ser qualquer aldeído útil em perfumaria ou como um aromatizante. Aqueles versados na técnica de perfumaria têm disponível uma paleta de ingredientes contendo funcionalidade aldeído, e estes ingredientes são contemplados na presente invenção como representando ingredientes de perfumes aldeídos. O aldeído pode ser um aldeído alifático, um aldeído ciclo alifático, e aldeído terpeno acíclico, um aldeído terpeno cíclico, ou um aldeído aromático.

[00120] Mais particularmente, os aldeídos incluem, mas não são limitados a, o seguinte grupo de aldeídos, onde os números CAS são providos em parênteses. Aqui, onde nomes triviais ou não sistemáticos são empregados para ingredientes fragrâncias, aqueles versados na técnica entenderão que estes nomes e números CAS são pretendidos também incluírem sinônimos baseados em sistemas mais formais de nomenclatura, tal como IUPAC:

[00121] Decanal (112-31-2), 2-metil decanal (aldeído C-11 (19009-56-4), 10-undecen-1-al (112-45-8), undecanal (112-44-7), dodecanal (112-54-9), 2-metil undecanal (110-41-8), heptanal (111-71-7), octanal

(124-13-0), hexanal verde (5435-64-3), nonanal (124-19-6), mistura de undecenal (1337-83-3), (Z)-4-decenal (21662-09-9), (E)-4-decenal (65405-70-1), 9-decenal (39770-05-3), aldeído isovaleriânico (590-86-3), aldeído amil cinâmico (122-40-7), aldeído metil cinâmico (101-39-3), metil fenil hexenal (21834-92-4), aldeído fenil propiônico (104-53-0), p-tolil aldeído (104-87-0), para anisalaldeído (123-11-5), benzaldeído (100-52-7), ciclal C (68039-49-6), ciclal C (68039-49-6), triciclal (68039-49-6), ciclomiral (68738-94-3), isociclo citral (1335-66-6), maceal (68259-31-4), safranal (116-26-7), heliotropina (120-57-0), aldeído hexil cinâmico (101-86-0), Bourgeonal (18127-01-0), aldeído cinâmico (104-55-2), aldeído cumínico (122-03-2), aldeído ciclamem (103-95-7), ciclo hexal (31906-04-4), fenaldeído (5462-06-6), floralozona (67634-15-5), Floridral (125109-85-5), aldeído hidratrópico (93-53-8), lillial (80-54-6), mefranal (55066-49-4), miraldene (37677-14-8), silvial (6658-48-6), trifernal (16251-77-7), 2-tridecenal (7774-82-5), dupical (30168-23-1), scentenal (86803-90-9), preciclemone B (52475-86-2), vernaldeído (66327-54-6), hexanal (66-25-1), adoxal (141-13-9), calipsona (929253-05-4), cetonal (65405-84-7), citral (5392-40-5), citronelal (106-23-0), citronelil oxiacetaldeído (7492-67-3), diidro farnesal (32480-08-3), hidroxí citronelal (107-75-5), melonal (106-72-9), metoxi melonal (62439-41-2), nonadienal (557-48-2), oncidal (54082-68-7), pinoacetaldéído (33885-51-7), tetraidro citral (5988-91-0), tropional (1205-17-0), etil vanilina (121-32-4), vanilina (121-33-5).

[00122] Quando designando ingredientes de perfumes para categorias, um ingrediente de perfume que contém ambos, funcionalidade aldeído e um anel é considerado ser um ingrediente de perfume aldeído para o propósito da presente invenção, e não um ingrediente de perfume cíclico.

[00123] O perfume contido no núcleo de microcápsula pode conter até cerca de 6% em peso de ingredientes de perfumes aldeídos. Mais

particularmente, o perfume pode conter ingredientes de perfumes aldeídos dentro da faixa de 0,01% a 6% em peso, mais particularmente ainda 0,01 a 5,5%, ainda mais particularmente 0,01 a 5%, ainda mais particularmente 0,01 a 4,5%, ainda mais particularmente 0,01 a 4,0%, ainda mais particularmente 0,01 a 3,5%, ainda mais 0,01 a 3%, ainda mais particularmente 0,01 a 2%, ainda mais particularmente 0,01 a 1% em peso baseado no peso da microcápsula.

[00124] Ingredientes de perfumes cíclicos não aromáticos incluem, mas não são limitados a, ésteres cíclicos, cetonas, cetais e álcoois. Ingredientes de perfumes cíclicos não aromáticos particularmente úteis na presente invenção são ésteres cíclicos. Exemplos de ésteres cíclicos úteis incluem:

[00125] Terpenos de óleo de cravo acetilado (68425-19-4), agrumex (88-41-5), propionato de alil ciclo hexila (2705-87-5), núcleo âmbar (139504-68-0), ambreine (8016-26-0), ambreinol (73138-66-6), ambretolide (28645-51-4), ambrinol (41199-19-3), ambrofix (6790-58-5), aphermate (25225-08-5), azarbre (68845-36-3), biciclo nonalactona (4430-31-3), boisiris (68845-00-1), borneol (507-70-0), acetato de bornila líquido (125-12-2), para butil ciclo hexanol (98-52-2), acetato de para butil ciclo hexila (32210-23-4), camonal (166301-22-0), cânfora sintética (76-22-2), laevo carvona (6485-40-1), cashmeran (33704-61-9), cedreno (11028-42-5), cedrenol (28231-03-0), cedrol (77-53-2), epóxido woody (71735-79-0), cristais de acetato de cedrila (77-54-3), cedril metil éter (19870-74-7), celery cetona (3720-16-9), cetalo (3738-00-9), civettone (542-46-1), coniferan (67874-72-0), coranol (83926-73-2), cosmone (259854-70-1), ciclo galbanato (68901-15-5), acetato de ciclo hexil etila (21722-83-8), ciprisate (23250-42-2), damascenona (23696-85-7), alfa damascona (24720-09-0), beta damascona (23726-92-3), delta damascona (57378-68-4), delta decalactona (705-86-2), gama decalactona (706-14-9), decatone (34131-98-1), dii-

dro ambrate (37172-02-4), beta diidroionona (17283-81-7), diidro jasmona (1128-08-1), delta dodecalactona (713-95-1), gama dodecalactona (2305-05-7), dupical (30168-23-1), safranato de etila (35044-59-8), brassilato de etileno (105-95-3), eucaliptol (470-82-6), alfa fenchone (7787-20-4), acetato de fenchila (13851-11-1), álcool fenchílico (1632-73-1), florociclono (68912-13-0), florosa (63500-71-0), florymoss (681433-04-5), folenox (26619-69-2), folrosia (4621-04-9), fresko-menthe (14765-30-1), fruitate (80623-07-0), galbanona pura (56973-85-4), gardociclono (67634-20-2), georgywood (185429-83-8), givescone (57934-97-1), glicolierral (68901-32-6), grisalva (68611-23-4), girane (24237-00-1), habalolide (111879-80-2), hediona (24851-98-7), gama heptalactona (105-21-5), herbanate (116126-82-0), herbavert (67583-77-1), herboxane (54546-26-8), beta ionone (8013-90-9), irisantheme (1335-46-2), alfa irisona (8013-90-9), alfa irona (79-69-6), irona F (54992-91-5), ISO E Super (54464-57-2), isojasmona B 11 (95-41-0), isolongifolanona (23787-90-8), isomentona DL (491-07-6), isopulegol (89-79-2), isoraldeine 40, 70 e 90 (1335-46-2), jasmaciclono (5413-60-5), jasmatone (13074-65-2), jasmolactona (32764-98-0), cis jasmona (488-10-8), jasmonil (18871-14-2), karanal (117933-89-8), kephalis (36306-87-3), laitone (4625-90-5), ligantraal (68738-99-8), mayol (13828-37-0), mentona (89-80-5), metambrate (72183-75-6), metil cedril cetona (32388-55-9), gama metil decalactona (7011-83-8), diidro isojasmonato de metila (37172-53-5), epi jasmonato de metila (39924-52-2), tuberato de metila (33673-62-0), muscenona (82356-51-2), muscona (541-91-3), dodecanoato de etileno (54982-83-1), almíscar lactona (3391-83-1), acetate de miraldila (72403-67-9), nectaril (95962-14-4), nimberol (70788-30-6), nirvanolida (329925-33-9), nootkatone (4674-50-4), acetato de nopila (128-51-8), delta octalactona (698-76-0), gama octalactona (104-50-7), okoumal (131812-67-4), opalal (62406-73-9), orivona (16587-71-6), formato de oxioctalina (65405-

72-3), pivacicleno (68039-44-1), plicatone (41724-19-0), poirenate (2511-00-4), quintone (4819-67-4), rubofix (41816-03-9), ruboflor (93939-86-7), óxido rosa CO (16409-43-1), óxido rosa Laevo (3033-23-6), rossitol (215231-33-7), safraleine (54440-17-4), sandela (66068-84-6), spirambrene (121251-67-0), spirogalbanona (224031-70-3), superfix (3910-35-8), tibetolida (106-02-5), timberol (70788-30-6), trimofix O (144020-22-4), delta undecalactona (710-04-3), gama Valero lactone (108-29-2), veloutona (65443-14-3), velviona (37609-25-9), verdalia (27135-90-6), verdol (13491-79-7), vertofix Coeur (32388-55-9), acetate de vetikol (68083-58-9), acetato de vetiverila (68917-34-0), vetinal (57082-24-3).

[00126] Salicilatos de alquila úteis incluem salicilato de amila (2050-08-0), salicilato de etila (118-61-6), salicilato de cis-3-hexenila (65405-77-8), salicilato de hexila (6259-76-3), salicilato de isobutila (87-19-4), karmaflor (873888-84-7), salicilato de metila (119-36-8).

[00127] Acetais 2,2,2-substituídos úteis incluem metil pamplemousse (67674-46-8), amarocit B (72727-59-4), neroliacetal (99509-41-8).

[00128] Os ingredientes de perfumes cíclicos não aromáticos e salicilatos de alquila, independentemente uns dos outros, podem estar presentes em quantidades de cerca de 10% ou maior em peso baseado no peso total de perfume empregado na preparação das microcápsulas, e mais particularmente 15% ou maior, mais particularmente 20% ou maior, mais particularmente 25% ou maior, ainda mais particularmente 30% ou maior, mais particularmente 33% ou maior, por exemplo, 20 a 99,99%, ou 25 a 99,99%, ou 30 a 99,99%, ou 33 a 99,99%.

[00129] Em uma particular modalidade da presente invenção ingredientes de perfumes aldeídos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 1% a 6% em peso, mais particularmente 2% a 5,5% em peso, ainda mais particularmente 3% a 5% em peso; e ingredientes de perfumes cíclicos não aromáticos e/ou ingredientes de perfu-

mes salicilatos de alquila estão independentemente presentes em quantidades de mais que 30% em peso, ainda mais particularmente mais que 33% em peso.

[00130] Em uma outra modalidade particulares ingredientes de perfumes aldeídos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 1% a 6% em peso, mais particularmente 2% a 5,5% em peso, ainda mais particularmente 3% a 5% em peso; ingredientes de perfumes cíclicos não aromáticos e/ou ingredientes de perfumes salicilatos de alquila independentemente podem estar presentes em quantidades entre 10% e 33% em peso.

[00131] Ainda em uma outra particular modalidade ingredientes de perfumes aldeídos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 1% a 6% em peso, mais particularmente 2% a 5,5% em peso, ainda mais particularmente 3% a 5% em peso; ingredientes de perfumes cíclicos não aromáticos e ingredientes de perfumes salicilatos de alquila independentemente podem estar presentes independentemente em quantidades entre 10% e 33% em peso e os acetais 2,2,2-substituídos podem estar presentes em quantidades de mais que 25% em peso, mais particularmente mais que 30% em peso, ainda mais particularmente mais que 33% em peso.

[00132] Em adição aos específicos ingredientes de perfumes aqui referidos acima, as microcápsulas podem conter todas maneiras de adicionais ingredientes de perfumes que são úteis em aplicações de perfumaria. Em termos genéricos, adicionais ingredientes de perfumes pertencerão a classes químicas tão variadas como álcoois, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, hidrocarbonetos terpenos, compostos heterocíclicos nitrogenosos ou sulfurosos e óleos essenciais, que podem ser de origem natural ou sintética. Muitos destes adicionais ingredientes de perfumes são em qualquer caso listados em textos de referência como o livro por S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*,

1969, Montclair, New Jersey, USA, ou suas versões mais recentes, ou em outros trabalhos de uma natureza similar, assim como na abundante literatura de patente no campo de perfumaria. Também é entendido que estes ingredientes também podem ser compostos conhecidos liberarem em uma maneira controlada vários tipos de compostos perfumantes.

[00133] Como é genericamente conhecido na técnica, retenção de perfume durante formação de microcápsula, assim como estabilidade na direção de vazamento uma vez a cápsula seja formada, é promovida através de uso de altas quantidades de ingredientes perfumes tendo $C \log P$ relativamente alta. Em particular, pelo menos cerca de 50%, mais particularmente mais que cerca de 60%, e ainda mais particularmente mais que cerca de 80% de ingredientes devem ter $C \log P$ de cerca de 2,5 ou maior, e mais particularmente 3,3 ou maior, e ainda mais particularmente 4,0 ou maior. O uso de tais ingredientes de perfumes é visto como ajuda em redução de difusão de perfume através de um invólucro de microcápsula e em uma base de produto de consumidor sob específicas condições de tempo, temperatura, e concentração.

[00134] Os valores $C \log P$ de ingredientes de perfumes foram reportados em muitas bases de dados, incluindo a base de dados Pomona 92, disponível de Daylight Chemical Information Systems, Inc., Daylight CIS, Irvine, Califórnia.

[00135] Em adição a ingredientes de perfumes, solventes podem ser empregados nas microcápsulas da presente invenção. Materiais solventes são materiais hidrofóbicos que são miscíveis nos ingredientes de perfumes, e que têm pequeno ou nenhum odor nas quantidades empregadas. Solventes comumente empregados têm altos valores $C \log P$, por exemplo, maior que 6 e mesmo maior que 10. Solventes incluem óleo triglicérido, mono e diglicéridos, óleo mineral, óleo de

silicone, ftalato de dietila, poli alfa olefinas, óleo de mamona e miristato de isopropila.

[00136] US2011071064 é relacionada com cápsulas de poliureia para uso em aplicações de cuidados pessoais. Ela é particularmente relacionada com meios de manipulação de propriedades de invólucro de modo a manipular a estabilidade e perfil de liberação das cápsulas. Ali é estabelecido que um solvente deve ser empregado no núcleo em uma quantidade maior que 10%, mais particularmente maior que 30%, e ainda mais particularmente maior que 70% em peso baseado no peso da composição de perfume.

[00137] Entretanto, a requerente surpreendentemente verificou que é possível substancialmente não empregar material solvente no núcleo da microcápsula. Realmente, a requerente verificou que é possível preparar uma composição de perfume encapsulada onde o núcleo de microcápsula é inteiramente composto por ingredientes de perfumes e nenhum solvente. Perfumes encapsulados livres de solventes podem ser empregados, em particular, quando os ingredientes de perfumes constituindo o material de núcleo são formados tendo limitada solubilidade em água. Em particular, o material de núcleo deve ser formado com uma grande proporção de ingredientes de perfumes tendo uma solubilidade em água de 15.000 ppm ou menos, mais particularmente 5000 ppm ou menos, e ainda mais particularmente 3000 ppm ou menos. Mais particularmente, pelo menos 60%, mais particularmente pelo menos 70% e ainda mais particularmente pelo menos 80% de ingredientes de perfumes devem ter uma solubilidade em água de 15.000 ppm ou menos, mais particularmente 5000 ppm ou menos, e ainda mais particularmente 3000 ppm ou menos.

[00138] Evitar o uso de um solvente no núcleo de microcápsula é genericamente vantajoso em termos de redução de custos e tendo em vista as considerações ambientais.

Processo

[00139] A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição de fragrância encapsulada como definida acima.

[00140] Dentro do contexto da presente invenção, a composição de fragrância encapsulada compreende pelo menos uma microcápsula dispersa em um meio de dispersão, a dita pelo menos uma microcápsula compreendendo um núcleo de óleo de fragrância e um invólucro carregado positivamente, que compreende um produto de reação de pelo menos um isocianato modificado anionicamente pelo menos difuncional com uma amina ou álcool, preferivelmente uma poliamina ou poliálcool, e onde o invólucro é formado ao redor de gotícula de material de núcleo que é estabilizado com um estabilizador coloidal carregado positivamente. Em uma modalidade preferida, o processo é realizado como se segue, compreendendo as etapas de:

provimento de uma solução aquosa (I) compreendendo pelo menos um estabilizador coloidal polimérico carregado positivamente,

provimento de uma mistura (II) de pelo menos um poliisocianato modificado anionicamente em uma fase lipofílica contendo pelo menos um ingrediente de perfume,

mistura de solução aquosa (I) e a mistura (II) para formar uma emulsão compreendendo gotículas de material de núcleo em uma fase contínua, as ditas gotículas sendo estabilizadas com o estabilizador coloidal carregado positivamente,

adição de uma solução aquosa (III) contendo pelo menos uma amina ou álcool polifuncional para iniciar a reação de poliadição de formação de invólucro ao redor de gotículas formadas em etapa c),

formação de uma dispersão de microcápsulas através de aquecimento de mistura obtida em etapa d).

[00141] Em caso de o invólucro ser formado em uma reação de

mistura de pelo menos dois diferentes poli-isocianatos com aminas ou álcoois na presença de um estabilizador coloidal carregado positivamente, o processo pode ser realizado como se segue, compreendendo as etapas de:

provimento de uma solução aquosa (I) compreendendo pelo menos um estabilizador coloidal polimérico carregado positivamente,

provimento de uma mistura (II) de pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente e pelo menos um poli-isocianato não iônico em uma fase lipofílica contendo pelo menos um ingrediente de perfume,

mistura de solução aquosa (I) e a mistura (II) para formar uma emulsão compreendendo gotículas de material de núcleo em uma fase continua aquosa, as ditas gotículas sendo estabilizadas com o estabilizador coloidal carregado positivamente,

adição de uma solução aquosa (III) contendo pelo menos uma amina ou álcool polifuncional para iniciar a reação de poliadição de formação de invólucro ao redor de gotículas formadas em etapa c),

formação de uma dispersão de microcápsulas através de aquecimento de mistura obtida em etapa d).

[00142] Alternativamente, o poli-isocianato modificado anionicamente pode ser provido na fase aquosa e o poli-isocianato não iônico opcional em uma fase lipofílica, assim o processo pode ser realizado como se segue:

provimento de uma solução aquosa (I) compreendendo pelo menos um estabilizador coloidal polimérico carregado positivamente e o pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente,

provimento de uma mistura (II) de opcionalmente pelo menos um poli-isocianato não iônico, em uma fase lipofílica contendo pelo menos um ingrediente de perfume,

mistura de solução aquosa (I) e a mistura (II) para formar

uma emulsão compreendendo gotículas de material de núcleo em uma fase continua aquosa, as ditas gotículas sendo estabilizadas com o estabilizador coloidal carregado positivamente,

adição de uma solução aquosa (III) contendo pelo menos uma amina ou álcool polifuncional para iniciar a reação de poliadição de formação de invólucro ao redor de gotículas formadas em etapa c),

formação de uma dispersão de microcápsulas através de aquecimento de mistura obtida em etapa d).

Etapas a)

[00143] A solução aquosa (I) provida em etapa a) compreende pelo menos um estabilizador coloidal carregado positivamente. Opcionalmente, ela compreende o poli-isocianato modificado anionicamente.

[00144] Apropriados solventes são água, e misturas de água com pelo menos um solvente orgânico miscível em água. Apropriados solventes orgânicos miscíveis em água são mencionados acima. Preferivelmente, o solvente é essencialmente água.

[00145] O estabilizador coloidal é provido em uma quantidade de 0,5 a 10% em peso da fase aquosa. Preferivelmente, ele é provido em 5% em peso da fase aquosa.

[00146] Durante a reação entre os pelo menos dois poli-isocianatos e as aminas ou álcoois polifuncionais, um estabilizador coloidal carregado positivamente atua para aperfeiçoar a formação das microcápsulas. Em geral, estabilizadores coloidais asseguram que emulsões óleo em água estáveis são formadas; eles asseguram que pré-condensados e agentes de reticulação estejam presentes na interface de óleo - água em alta concentração; e eles provêm um molde ao redor do qual os pré-condensados e agentes de reticulação podem reagir para formar os invólucros poliméricos de encapsulação. Estabilizadores coloidais são sistemas de polímeros que, em suspensões ou dispersões, evitam formação de grumos (aglomeração, coagulação, floculação)

dos componentes emulsificados, suspensos ou dispersos. Dentro do contexto do processo aqui descrito, o estabilizador coloidal também pode ter propriedades emulsificantes. A solução aquosa do estabilizador coloidal carregado positivamente da mesma maneira é preferivelmente preparada com agitação.

[00147] O estabilizador coloidal é acreditado ser arrastado dentro de invólucro de cápsula, em quantidades de 0,01 a no máximo 10% em peso, mas preferivelmente na faixa de 1 a 5% em peso e em particular de 1,5 a 3% em peso, baseado no peso da pasta de cápsula.

[00148] Combinações de dois ou mais estabilizadores coloidais diferentes, onde pelo menos um deles está carregado positivamente, também podem ser empregadas na presente invenção.

[00149] A solução aquosa deve ter um pH em uma faixa de 5 a 12, preferivelmente, de 7 a 10, por exemplo ao redor de 8 ou 9. O pH pode ser ajustado usando base inorgânica, por exemplo, solução de hidróxido de sódio, ou sais tampões de carbonato.

Etapas b

[00150] A mistura (II) provida em etapa b) compreende fase lipofílica contendo pelo menos um ingrediente de perfume e pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente, tanto quanto o último não seja provido na solução aquosa (I) em etapa a).

[00151] A mistura (II) está genericamente em forma líquida. Preferivelmente, a dita mistura não contém ou contém somente uma menor quantidade de componentes sólidos. No sentido da invenção, uma quantidade menor significa que a quantidade de componentes sólidos é no máximo 5% em peso, preferivelmente no máximo 1% em peso, mais preferivelmente no máximo 0,1% em peso, baseado no peso total de mistura (II). Em particular, mistura (II) não contém componentes sólidos.

[00152] Mistura (II) opcionalmente contém pelo menos um solvente

orgânico. Um solvente orgânico é particularmente usado se a mistura dos poli-isocianatos empregados e os componentes lipofílicos empregados não é líquida sob as condições de etapa b) de processo.

[00153] A fase lipofílica, como definida acima, em geral consiste em componentes que têm somente solubilidade limitada em água. Isto inclui componentes hidrofóbicos que são líquidos sob as condições de encapsulação e misturas de componentes hidrofóbicos, onde a mistura é líquida sob as condições de encapsulação.

[00154] Ainda, mistura (II) compreende pelo menos um poli-isocianato anionicamente modificado (B), e opcionalmente um poli-isocianato não iônico (A). Os poli-isocianatos são definidos acima.

[00155] Preferivelmente, a mistura (II) compreende de 1 a 14% em peso do poli-isocianato anionicamente modificado e de 0,1 a 13% do poli-isocianato não iônico na fase orgânica. Mais preferivelmente, o poli-isocianato modificado anionicamente está presente em 1,8% e o poli-isocianato não iônico em 6% do peso da mistura (II).

[00156] Alternativamente, é possível prover o poli-isocianato anionicamente modificado na solução aquosa (I) junto com o pelo menos um estabilizador coloidal carregado positivamente. Neste caso, mistura (II) compreende fase lipofílica contendo pelo menos um ingrediente de perfume e opcionalmente um poli-isocianato não iônico.

Etapas c)

[00157] Em etapa c) a solução aquosa (I) e mistura (II) são misturadas para formação de uma emulsão.

[00158] De modo a formar uma emulsão estável, é preferido adicionar a mistura (II) na parte de cima de solução aquosa (I).

[00159] De modo a formar uma emulsão no presente processo, a solução aquosa (I) e a mistura (II) são emulsificadas através de processos conhecidos por aqueles versados na técnica, por exemplo, através de introdução de energia na mistura através de agitação usan-

do um agitador apropriado até a mistura emulsificar.

[00160] Uma modalidade preferida é um processo, onde

- uma faixa alvo para o diâmetro médio de volume das gotículas do hidrofóbico (fase descontínua) da resultante emulsão é predefinida,

- o real diâmetro médio de volume das gotículas da fase hidrofóbica na mistura de solução aquosa (I) e mistura (II) é determinado,

- a velocidade do agitador e/ou o tempo de agitação da mistura são ajustados até o valor alvo de diâmetro médio de volume das gotículas da fase hidrofóbica da resultante emulsão ser alcançado de modo a obter o diâmetro médio de volume alvo predefinido das gotículas da fase hidrofóbica.

[00161] Foi verificado favorável se a mistura de solução aquosa (I) e mistura (II) em etapa c) é agitada com uma velocidade do agitador de 200 rpm a 1200 rpm, preferivelmente 400 a 800 rpm. Aqueles valores são especialmente favoráveis se é usado um agitador impulsor. A mistura em etapa c) é agitada por 1 a 120 minutos, preferivelmente 2 minutos a 60 minutos, especialmente 5 a 30 minutos.

[00162] Apropriados dispositivos para controle de diâmetro médio de volume das gotículas de fase descontínua da resultante emulsão são conhecidos por aqueles versados na técnica. Tais dispositivos são baseados, por exemplo, em medições de dispersão de luz. Apropriadas medições de dispersão de luz são conhecidas por aqueles versados na técnica e são comercialmente disponíveis de, por exemplo, Malvern Instruments, por exemplo, Malvern 2000SM Hydro.

[00163] A taxa de agitação da mistura de solução aquosa (I) e mistura (II) em etapa c) é ajustada para influenciar o tamanho de gotículas de fase hidrofóbica na fase aquosa. Após um período de agitação vigorosa, é obtida uma emulsão, onde a mistura (II) está dispersa como

gotículas finas na solução aquosa de solução aquosa (I). As gotículas da fase descontínua da emulsão têm um diâmetro médio de volume de 1 a 88 μm .

[00164] A mistura de solução aquosa (I) e mistura (II) é agitada vigorosamente. Agitadores preferidos são agitador MIG, agitador de impulsores, agitador INTERMIG e agitador isojet.

[00165] O pH é preferivelmente ajustado usando bases aquosas, sendo dada preferência ao uso de solução de hidróxido de sódio. Preferivelmente o pH da emulsão formada é ajustado de 3 a 12, em particular entre 5 a 10, e mais particular na faixa de 7 a 10.

Etapas d)

[00166] A solução aquosa (III) compreende pelo menos uma amina ou álcool polifuncional. Apropriadas aminas e álcoois são discutidos acima.

Etapas e)

[00167] A reação de poliadição em etapa e) é genericamente realizada em uma temperatura de pelo menos 50°C, preferivelmente 60°C, mais preferivelmente em uma faixa de 75°C a 90°C e em particular 85°C a 90°C, de modo a assegurar progresso de reação suficientemente rápido.

[00168] Aqui, pode ser preferido aumentar a temperatura continuamente ou em etapas (por exemplo, em cada caso por 5°C) até a reação ser essencialmente completa. A seguir, a dispersão pode resfriar para temperatura ambiente.

[00169] O tempo de reação tipicamente depende da natureza dos materiais reativos de formação de parede, a quantidade dos ditos materiais empregada, e a temperatura usada. O período de tempo para a reação de poliadição está variando de uns poucos minutos a várias horas. Usualmente, formação de microcápsula é estabelecida entre aproximadamente 60 minutos a 6 horas ou até 8 horas nas temperatu-

ras definidas acima.

[00170] Ainda um aspecto da invenção se refere ao processo de acordo com a invenção, onde as microcápsulas obtidas, como descrito acima, podem ser opcionalmente secadas para provimento de microcápsulas em uma forma sólida, preferivelmente em forma de um pulverizado.

[00171] Assim o processo de acordo com a invenção descrito acima opcionalmente pode compreender em adição a etapa f), onde dispersão de microcápsulas obtida em etapa e) é submetida à secagem.

[00172] Secagem no sentido da invenção significa remoção de solventes que podem estar presentes na dispersão. O material de núcleo das microcápsulas ainda permanece encapsulado. Isto significa que a composição de microcápsulas seca ou microcápsulas compreendem pelo menos um ingrediente de perfume.

[00173] As microcápsulas ou dispersão das microcápsulas pode ser secada usando técnicas conhecidas. Por exemplo, as cápsulas sólidas podem ser isoladas por filtração e secadas. Secagem das cápsulas isoladas pode ser realizada através de aquecimento, por exemplo, em um forno ou através de contato com uma corrente de gás aquecida.

[00174] Preferivelmente, secagem da dispersão é realizada através de secagem de espargimento ou secagem de leito fluido.

[00175] Técnicas de secagem de espargimento e aparelhagem são bem conhecidas na técnica. Um processo de secagem de espargimento empurra cápsulas suspensas através de um bocal e em uma câmara de secagem. As cápsulas podem ser arrastadas em um fluido (tal como ar) que se move dentro de uma câmara de secagem. O fluido (que pode ser aquecido, por exemplo, em uma temperatura de 150 e 120°C, mais preferivelmente entre 170°C e 200°C, e ainda mais preferivelmente entre 175°C e 185°C) faz com que o líquido evapore, deixando atrás as cápsulas secadas que então podem ser coletadas do

equipamento de processo e ainda processadas.

[00176] É convencional espargir mistura de cápsulas secadas com auxiliaries de fluxo para produzir um pulverizado escoável que não é suscetível à formação de torta. Auxiliares de fluxo incluem sílicas ou silicatos, tais como sílicas precipitadas, sublimadas ou coloidais; amidos; carbonato de cálcio; sulfato de sódio; cellulose modificada; zeólitos; ou outras partículas inorgânicas conhecidas na técnica.

[00177] É bem comum, devido às altas temperaturas e forças de impactação encontradas durante um procedimento de secagem de espargimento, para as cápsulas de invólucro e núcleo perderem algum de seu material de núcleo.

[00178] Além disso, pode não ser possível trabalhar-se em temperaturas suficientemente altas por um periodo de tempo suficientemente longo para eliminar-se toda umidade da dispersão, sem comprometer a estabilidade térmica das cápsulas. Da mesma maneira, as cápsulas de poliureia ou poliuretano emergindo de um processo de secagem de espargimento, como aqui descrito, podem conter pequenas quantidades de óleo de superfície assim como umidade residual.

[00179] Se as microcápsulas da presente invenção são pretendidas para serem estocadas na forma de dispersão, o pH da dispersão é ajustado para um nível de cerca de 5 a 10. Isto pode ser obtido com a adição para uma dispersão alcalina de um ácido apropriado, tal como ácido cítrico ou ácido fórmico.

[00180] A dispersão de microcápsulas pode ser preparada continuamente ou em bateladas, preferivelmente em bateladas.

[00181] Ainda em uma modalidade, a dispersão das microcápsulas pode conter ingredientes de perfumes livres, isto é, não encapsulados, externos das cápsulas na dispersão aquosa.

[00182] Da mesma maneira é possível para os ingredientes do núcleo migrar do núcleo das microcápsulas.

[00183] Ainda em uma modalidade da invenção, a dispersão das microcápsulas compreende pelo menos um conservante de modo a prevenir contaminação microbiana das microcápsulas. O conservante pode ser encapsulado e/ou ele pode estar contido no meio de suspensão aquoso da dispersão.

[00184] Apropriados conservantes incluem compostos quaternários, compostos biguanida, etil hexil glicerina, caprilil glicol, álcool fenezílico, propandiol, álcool undecílico, tocoferol, propileno glicol e suas misturas.

[00185] Exemplos não limitantes de compostos quaternários incluem cloretos de benzalcônio e/ou cloretos de benzalcônio substituídos, di(C₆-C₁₄) alquil di-cadeia curta (C₁₋₄ alquil e/ou hidroxi alquila) quaternária, cloretos de N-(3-cloro alil) hexamínio, cloreto de benzetônio, cloreto de metil benzetônio, cloreto de cetil piridínio, compostos diéster de amônio quaternários e suas misturas.

[00186] Cloretos de benzalcônio comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Lonza sob a marca registrada Barquat(R), Maquat(R) de Mason, Variquat(R) marcas registradas de Witco/Sherex e marcas registradas Hyamine de Lonza.

[00187] Di(C₆-C₁₄) alquil cadeia curta (C₁₋₄ alquil e/ou hidroxi alquil) quaternária comercialmente disponíveis preferidas são vendidas por Lonza sob a marca registrada Bardac(R).

[00188] Cloretos de N-(3-cloro alil) hexamínio comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Dow sob a marca registrada Dowcide(R) e Dowicil(R).

[00189] Cloretos de benzetônio comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Rohm & Haas sob a marca registrada Hyamine(R).

[00190] Cloretos de metil benzetônio comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Rohm & Haas sob a marca registrada Hyamine(R) 10*.

[00191] Cloretos de cetil piridínio comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Merrell Labs sob a marca registrada Cepacol chloride®.

[00192] Exemplos de compostos quaternários dialquila preferidos são cloretos de di-(C₈-C₁₂) dialquil dimetil amônio.

[00193] Cloretos de dialquila quaternários e dioctil dimetil amônio comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Lonza sob a marca registrada Bardac(R) 22 e (Bardac(R) 2050).

[00194] Os compostos quaternários úteis como conservantes catiônicos e/ou agentes antimicrobianos aqui são preferível mente selecionados do grupo consistindo em cloretos de dialquil dimetil amônio, cloretos de alquil dimetil benzil amônio, cloretos de dialquil metil benzil amônio e suas misturas. Outros ativos antimicrobianos catiônicos preferidos úteis aqui incluem cloreto de di-isobutil fenoxi etoxi etil di metil benzil amônio e cloreto de (metil) di-isobutil fenoxi etoxi etil di metil benzil amônio (isto é, cloreto de metil benzetônio).

[00195] Compostos quaternários comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Rohm & Haas sob a marca registrada Hyamine(R) 1622.

[00196] Conservantes comercialmente disponíveis preferidos são vendidos por Schülke sob a marca registrada Sensiva PA20, Sensiva PA40, Sensiva SC10, Sensiva SC50.

[00197] A composição de perfume encapsulada como definida acima pode ser usada em um grande número de diferentes aplicações.

[00198] Uma modalidade preferida da invenção é o uso da composição de perfume encapsulada de acordo com a invenção para: composições de cuidados pessoais como produtos de cuidados de cabelos (xampu, condicionador), sabão, lavagem de corpo, mas também aplicações de lavanderia como amaciante de tecido, detergente ou aplicações genéricas de cuidados domésticos.

EXEMPLOS

[00199] Os exemplos que se seguem são pretendidos ainda ilustrarem a presente invenção sem limitação de seu escopo em qualquer maneira.

Analíticas:

[00200] O tamanho de partícula médio de volume é medido através de medições de dispersão de luz usando um instrumento de difração de laser Malvern 2000SM e a teoria de dispersão Mie, por exemplo, Microtac nanotracs 250.

Exemplo 1: Preparação de composição de perfume encapsulada

[00201] Uma solução aquosa de 100g de Floset CAPS 371L e 450g de água foi preparada e o pH foi ajustado para 9 usando sais tampão. Uma mistura compreendendo 300g de perfume a ser encapsulada, 20g de Desmodur® W1 e 8g de Bayhydur® XP 2547 foi preparada. A solução aquosa e a mistura foram combinadas e emulsificadas em temperatura ambiente por meio de um dispositivo de agitação. O processo de emulsificação foi realizado para o desejado tamanho de gotícula. Então 10g de solução de Lupasol® G100 foram adicionados em uma etapa. A mistura de reação foi aquecida gradualmente para 80°C por 4 horas. Após a polimerização interfacial, 12g de solução de amônia & 0,4g de Natrosol 250HX foram adicionados. A mistura foi então resfriada para temperatura ambiente.

[00202] Uma composição de perfume encapsulada foi obtida. A distribuição de tamanho de cápsula médio de volume obtida com medições de dispersão de luz usando um instrumento Malvern 2000S, foi $D_{50} = 10 \mu m$ e $D_{90} = 30 \mu m$ com um peso de invólucro de 6% do peso total da composição de pasta. O teor de sólidos da pasta foi de 45% em peso. Potencial Zeta (mV): +38 mV

Exemplo Comparativo 2: O processo de Exemplo 1 foi modificado:

[00203] 450g de água foram providos e o pH foi ajustado para 9

usando sais tampão. Uma mistura compreendendo 300 g de perfume a ser encapsulada, 20g de Desmodur® W1 e 8g Bayhydur® XP 2547 foi preparada. A solução aquosa e a mistura foram combinadas e agitadas em temperatura ambiente por meio de um dispositivo de agitação. A agitação foi realizada para o desejado tamanho de gotícula. Então 10 g de solução de Lupasol® G100 foram adicionados em uma etapa. A mistura de reação foi aquecida gradualmente para 60°C, e uma solução aquosa de 100 g de Floset CAPS 371L foi adicionada. Então, a mistura de reação foi ainda aquecida para 80°C por 2 horas. A seguir, 12g de solução de amônia & 0,4 g de Natrosol 250HX foram adicionados. A mistura foi então resfriada para temperatura ambiente.

[00204] O teor de sólidos da pasta obtida foi de 12% em peso, o que significa que a composição de fragrância não foi bem encapsulada, na medida em que está muito abaixo de valor teórico de cerca de 45%.

Exemplo 3:

Tabela 1: Influência de isocianatos e estabilizador coloidal sobre estabilidade de emulsão e desempenho olfativo de cápsulas obtidas

entrada	% de isocianato anionicamente modificado em fase óleo	% de isocianato não iônico em fase óleo	% de estabilizador coloidal carregado positivamente em fase aquosa	Desempenho olfativo em aplicação	estabilidade de emulsão
1	2	6	5	+++	Boa
2	3	10	5	+++	Boa
3	0	13	5	++	Menos estável
4	8	0	5	++	Boa
5	13	0	5	++	Boa
6	3	10	--- (5)*	+	Boa

* Exemplo comparativo usando estabilizador coloidal neutro polivinil pirrolidona (PVP) ao invés de estabilizador coloidal carregado positivamente.

[00205] Para avaliar o desempenho olfativo, a composição de perfume encapsulada foi testada em um produto condicionador de cabelos de rinsagem fora sobre amostras de cabelos calibradas (mesma qualidade, comprimento, largura & peso). Todas as amostras têm a

mesma maceração (3-4 dias).

[00206] Em uma primeira etapa, as amostras são lavadas com xampu sem fragrância, onde a temperatura de água, a quantidade de xampu, o tempo de lavagem e o tempo de rinsagem são definidos. Em uma segunda etapa, uma quantidade definida de condicionador compreendendo a composição de fragrância encapsulada é dispensada sobre a amostra de cabelos; ela é suavemente massageada na amostra por um tempo definido, deixada sobre a amostra por um tempo definido e então rinsada. As amostras são deixadas secar naturalmente em temperatura ambiente. O desempenho olfativo é avaliado em estágio seco antes e após pentear.

[00207] Estabilidade de emulsão foi classificada sobre inspeção visual e através de comparação de tamanho de partícula para dada rpm de moinho de emulsão.

[00208] A partir de Tabela 1 pode ser visto que uma emulsão estável pode ser obtida através de reação de uma mistura de isocianatos (compreendendo um isocianato modificado anionicamente e um isocianato não iônico, em diferentes razões) com poliaminas na presença de um estabilizador coloidal carregado positivamente (Entradas 1 e 2). As cápsulas obtidas mostram bom desempenho olfativo.

[00209] Se um estabilizador coloidal carregado positivamente é misturado com um isocianato não iônico, a emulsão obtida é menos estável (Entrada 3). Em contraste a isto, a mistura de um estabilizador coloidal carregado positivamente com um isocianato modificado anionicamente rende uma emulsão estável (Entradas 4 e 5). Entretanto, o desempenho olfativo é melhor com 2 tipos de isocianatos, um anionicamente com o hidrofóbico. Uma mistura de um isocianato modificado anionicamente/um isocianato não iônico e um estabilizador coloidal neutro também rende uma emulsão estável (Entrada 6). Entretanto, o desempenho das resultantes cápsulas é pior se comparado com En-

tradas 1 e 2.

Exemplo 4: Estabilidade de cápsula

[00210] As cápsulas da invenção, preparadas usando estabilizador carregado positivamente (ver Entrada 1 de Exemplo 3) e cápsulas que foram preparadas usando um estabilizador coloidal neutro (ver Entrada 6 de Exemplo 3) foram comparadas em termos de estabilidade para duas composições de fragrância encapsuladas 1 e 2.

Tabela 2: Desempenho olfativo de composições de perfume encapsuladas em base de condicionador sobre amostras de cabelos secos (avaliação pré & pós-pentear) após estocagem por duas semanas a 4°C e 50°C.

	Cápsula com estabilizador neutro - exemplo comparativo		Cápsula com estabilizador carregado positivamente - de acordo com a invenção	
	Avaliação pré-pentear seco			
	4 °C	50 °C	4 °C	50 °C
Perfume encapsulado 1	2,8	1,5	3,1	2,1
Perfume encapsulado 2	1,8	1,5	2,5	2,2
	Avaliação após pentear seco			
	4 °C	50 °C	4 °C	50 °C
Perfume encapsulado 1	1,9	0,8	3,5	2,8
Perfume encapsulado 2	1,9	0,7	2,6	1,4

[00211] Composições de fragrâncias encapsuladas compreendendo cápsulas preparadas usando um estabilizador coloidal neutro (PVP) e cápsulas de acordo com a invenção foram testadas em aplicação de condicionador de cabelo após estocagem por duas semanas a 4°C e 50°C. Dois perfumes diferentes foram comparados.

[00212] As amostras de cabelos foram tratadas em um processo como descrito em Exemplo 3. A avaliação olfativa foi classificada sobre uma escala de 0 a 5 (com 5 correspondendo a desempenho muito forte).

[00213] Em geral, desempenho depende do perfume encapsulado, e após estocagem em maiores temperaturas o desempenho é menor. Entretanto, para ambas fragrâncias 1 e 2, o desempenho das cápsulas

da invenção foi sempre maior que das cápsulas comparativas fabricadas com estabilizador neutro. Assim pode ser concluído que as cápsulas da invenção são mais estáveis em estocagem, também em temperatura elevada, do que cápsulas preparadas com um estabilizador coloidal neutro.

Exemplo 5: Deposição de cápsula

[00214] Composições de fragrâncias encapsuladas compreendendo cápsulas de acordo com a invenção (Entradas 1 e 2) e cápsulas preparadas usando um estabilizador coloidal neutro (PVP, Entradas 3 e 4) foram comparadas em termos de desempenho olfativo e deposição sobre cabelo.

Tabela 3:

Entrada	Tamanho d50 µm	% de ruptura	% de vazamento	Avaliação olfativa	Potencial zeta em pH 4	Potencial zeta em pH 7	Deposição relativa sobre cabelo*
1	20	2	26	+	Positivo	Positivo	Maior
2	10	3	31	++	Positivo	positivo	Maior
3	20	2	12	+	Negativo	Negativo	Baixa
4	8	3	55	-	Negativo	negativo	Baixa

* Deposição sobre cabelo pode, por exemplo, ser medida através de contagem de partículas depositadas sobre amostras de cabelos padronizadas após um protocolo de lavagem padronizado usando um microscópio óptico convencional.

[00215] As amostras de cabelos foram tratadas em um processo como descrito em Exemplo 3. A avaliação olfativa foi classificada em uma escala de 0 a 5 (com 5 correspondendo a desempenho muito forte).

[00216] As cápsulas da invenção em Entradas 1 e 2 têm um potencial zeta positiva em pH 4 e 7, e sua deposição sobre cabelo é aperfeiçoada. Em contraste a isto, cápsulas preparadas com um estabilizador coloidal neutro em Entradas 3 e 4 têm um potencial zeta negativo em pH 4 e pH 7, e sua deposição sobre cabelo é relativamente baixa.

[00217] Além disso, a influência do tamanho de cápsula sobre vazamento da cápsula foi vista. Cápsulas menores tendem a ter maior vazamento e maior deposição em comparação a cápsulas maiores.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de fragrância encapsulada, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos uma microcápsula dispersa em um meio de dispersão, a dita pelo menos uma microcápsula compreendendo um núcleo de óleo de fragrância e um invólucro carregado positivamente, que compreende um produto de reação de uma mistura de pelo menos dois poli-isocianatos pelo menos difuncionais com uma amina ou álcool, preferivelmente uma poliamina, em que a mistura dos pelo menos dois poli-isocianatos compreende pelo menos um poli-isocianato não-iônico e pelo menos um poli-isocianato anionicamente modificado, e em que o invólucro é formado ao redor de gotícula de material de núcleo que é estabilizado com um estabilizador coloidal carregado positivamente.

2. Composição de fragrância encapsulada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a pelo menos uma cápsula tem um diâmetro médio de volume de 2 a 90 μm .

3. Composição de fragrância encapsulada de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o núcleo da pelo menos uma microcápsula é 60 a 97% em peso e o invólucro da microcápsula é 40 a 3% em peso do invólucro, com base no peso total da microcápsula.

4. Composição de fragrância encapsulada de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de estar na forma de uma dispersão aquosa.

5. Composição de fragrância encapsulada de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a pelo menos uma microcápsula tem um potencial zeta de 6 a 100 mV.

6. Processo para a preparação de uma composição de fragrância encapsulada compreendendo pelo menos uma microcápsula

dispersa em um meio de dispersão, a dita pelo menos uma microcápsula compreendendo um núcleo de óleo de fragrância e um invólucro carregado positivamente, que compreende um produto de reação de uma mistura de pelo menos dois poli-isocianatos pelo menos difuncionais com uma amina ou álcool, preferivelmente uma poliamina, em que a mistura dos pelo menos dois poli-isocianatos compreende pelo menos um poli-isocianato não-iônico e pelo menos um poli-isocianato anionicamente modificado, e em que o invólucro é formado ao redor de gotícula de material de núcleo que é estabilizado com um estabilizador coloidal carregado positivamente, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

a) prover uma solução aquosa (I) compreendendo pelo menos um estabilizador coloidal polimérico carregado positivamente e opcionalmente pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente,

b) prover uma mistura (II) sendo pelo menos uma fase orgânica contendo pelo menos um ingrediente de perfume, compreendendo pelo menos um poli-isocianato não-iônico e opcionalmente pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente em uma fase lipofílica,

c) misturar a solução aquosa (I) e a mistura (II) para formar uma emulsão compreendendo gotículas de material de núcleo em uma fase contínua aquosa, as ditas gotículas sendo estabilizadas com o estabilizador coloidal carregado positivamente,

d) adicionar uma solução aquosa (III) contendo pelo menos uma amina ou álcool polifuncional para iniciar a reação de poliadição de formação de invólucro ao redor das gotículas formadas na etapa c),

e) formar uma dispersão de microcápsulas através de aquecimento da mistura obtida na etapa d),

em que o pelo menos um poli-isocianato modificado anionicamente é provido na solução aquosa (I) e/ou na mistura (II).

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a razão em peso de isocianato não-iônico para isocianato modificado anionicamente está na faixa de 10:1 a 1:10, preferivelmente 5:1 a 1:5 e em particular de 4:1 a 1:4.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a amina polifuncional compreende ou consiste em pelo menos uma polietilenoimina.

9. Uso de uma composição de fragrância encapsulada como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 ou obtida pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de ser em composições de cuidado pessoal, aplicações de lavanderia ou aplicações de cuidado doméstico.