

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 370**

51 Int. Cl.:

A61K 8/81 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
A61K 8/11 (2006.01)
B01J 13/16 (2006.01)
B01J 13/18 (2006.01)
D06M 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2011 E 11738424 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2593072**

54 Título: **Partícula de liberación beneficiosa, procedimiento de preparación de dicha partícula, composiciones que comprenden dichas partículas y un procedimiento de tratamiento de sustratos**

30 Prioridad:

15.07.2010 GB 201011905

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

13.08.2014

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BARNETT, STUART ANTHONY;
JONES, CRAIG WARREN;
LIMER, ADAM JOHN;
MERRINGTON, JAMES y
WINTER, JEREMY NICHOLAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 485 370 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partícula de liberación beneficiosa, procedimiento de preparación de dicha partícula, composiciones que comprenden dichas partículas y un procedimiento de tratamiento de sustratos

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a la administración de partículas que comprenden agentes beneficiosos y adyuvantes de deposición, a sustratos, a procedimientos de fabricación de dichas partículas y a la fabricación y uso de formulaciones que comprenden las mismas. Se describirá específicamente en el presente documento con referencia a composiciones de tratamiento para lavar la ropa, pero tiene otras aplicaciones y más amplias.

Antecedentes

- 10 Muchas formulaciones domésticas y de cuidado personal buscan liberar los llamados agentes beneficiosos a sustratos tales como tela, cabello y piel. La encapsulación del agente beneficioso en partículas se ha propuesto como un medio de potenciación de la liberación, que es ventajoso debido al coste de algunos agentes beneficiosos. La liberación de partículas por sí mismas también puede ser útil cuando las partículas, incluso en ausencia de agentes beneficiosos específicos, confieran un beneficio.

- 15 Estas partículas pueden comprender polímeros y se conocen muchos tipos diferentes de polimerización. En la presente memoria descriptiva se hará una distinción entre polimerización por *crecimiento en etapas* y *crecimiento en cadena*. Esta es la distinción de mecanismos de reacción bien establecida hecha por Paul Flory en 1953 (véase Paul J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, 1953, pág. 39. ISBN 0801401348).

- 20 Para los fines de la presente memoria descriptiva, un *polímero* de crecimiento en cadena es un polímero que se forma por una reacción en la que monómeros se enlazan juntos mediante transposición (por ejemplo, de enlaces insaturados y normalmente vinílicos, o por una reacción de apertura de anillo) sin la pérdida de ningún átomo o molécula. Los polímeros de crecimiento en cadena crecen en una única dirección desde un extremo de la cadena solo y se usa un iniciador. En la polimerización por crecimiento en cadena es común que una vez se termine un crecimiento en un extremo de la cadena el extremo se vuelva no reactivo.

- 25 Un ejemplo de un tipo de polimerización por crecimiento en cadena es la reacción de polimerización por radicales libres, por ejemplo, la muy conocida polimerización de estireno (vinilbenceno) en presencia de peróxido de benzoilo (como iniciador de radicales) para producir poliestireno. Similarmente, el cloruro de aluminio puede usarse para iniciar la polimerización de isobutileno para formar caucho sintético. Otros ejemplos incluyen las reacciones de polimerización de acrilatos o metacrilatos.

- 30 Un *polímero* de crecimiento en etapas es un polímero cuya cadena se forma durante la reacción de monómeros poli-funcionales para formar oligómeros cada vez mayores. El crecimiento se produce a lo largo de toda la matriz y el nivel de monómero cae rápidamente en las fases tempranas de la reacción. No se necesita iniciador para una polimerización por crecimiento en etapas y los extremos de la cadena en crecimiento generalmente permanecen activos en todo momento. Normalmente (pero no siempre), una molécula pequeña, que es frecuentemente agua, se elimina en el procedimiento de polimerización.

- 35 Un ejemplo de la polimerización por crecimiento en etapas es la formación de poliéster mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos y glicoles con eliminación de agua. Otro ejemplo es la polimerización de fenol y formaldehído para producir "baquelita". Otras reacciones de polimerización por crecimiento en etapas muy conocidas son la formación de poliésteres, poliuretanos, poliureas, poliamidas y poliéteres.

- 40 Debe hacerse notar que la polimerización por crecimiento en cadena y la llamada "*polimerización por adición*" son conceptos diferentes. La polimerización por adición es cuando el producto de reacción es un polímero solo. Esto puede contrastar con la "*polimerización por condensación*" en la que una molécula pequeña (el "condensado") también se produce. El poliuretano, por ejemplo, se produce mediante polimerización por adición de compuestos de (di)isocianato ($R-N=C=O$) con compuestos de (di)hidroxi ($HO-R$) para formar el enlace uretano/carbamato ($R-NH-CO-O-R$), pero el mecanismo de reacción es el crecimiento en etapas en vez del crecimiento en cadena ya que hay transposición molecular sin eliminación de una molécula pequeña.

- 45 Tanto el crecimiento en cadena como el crecimiento en etapas se han usado para preparar partículas por polimerización en las que algunos de los componentes están presentes en la fase dispersa de una emulsión. En el caso del crecimiento en cadena, todos los componentes pueden estar presentes en gotitas de la fase dispersa que, una vez iniciadas, reaccionan internamente para formar una partícula. En el caso del crecimiento en etapas, los componentes pueden estar presentes tanto en la fase dispersa como continua para reaccionar en la superficie de la fase dispersa para formar una "envuelta" en la interfase.

En el documento US 2009/312222 se preparan partículas usando la llamada polimerización en “mini-emulsión” dando una partícula con un tamaño a partir de aproximadamente 30 a 500 nm. El polímero comprende unidades derivadas de monómeros que pueden someterse a polimerización por radicales libres de crecimiento en cadena. El documento GB 2432851 desvela partículas derivadas de monómeros que pueden someterse a polimerización por radicales libres. El documento GB 2432850 desvela partículas de núcleo/envuelta en las que tanto el núcleo como la envuelta comprenden unidades de monómero que se derivan de monómeros que pueden someterse a polimerización por radicales libres.

La polimerización en emulsión también puede realizarse usando reacciones de crecimiento en etapas. El documento US 4622267 desvela una técnica de polimerización interfacial para la preparación de microcápsulas. El documento US 2002/169233 desvela un procedimiento de polimerización interfacial en el que una pared de microcápsula de una poliamida, un resina epoxi, un poliuretano, una poliurea o similares se forma en una interfase entre dos fases. El material del núcleo se disuelve inicialmente en un disolvente y se añade un diisocianato alifático soluble en la mezcla de disolventes. Posteriormente, un no disolvente para el diisocianato alifático se añade hasta que el punto de turbidez apenas se alcance. Esta fase orgánica se emulsiona entonces en una disolución acuosa y se añade una amina reactiva a la fase acuosa. La amina difunde a la interfase, en la que reacciona con el diisocianato para formar envueltas de poliurea polimérica.

Se han propuesto microcápsulas en las que el material de pared comprende tanto un polímero de crecimiento en etapas como un polímero de crecimiento en cadena.

El documento US 2005/0153839 desvela microcápsulas para su uso en la producción de materiales de grabado termosensibles multicolores que tienen paredes de poliuretano o poliurea. La pared del polímero incluye (mediante un enlace covalente) un polímero obtenido polimerizando por radicales al menos un monómero de vinilo que comprende además un poliéter. Preferentemente, los materiales de partida para las paredes son diisocianatos. Debe observarse que el polímero de vinilo se incluye en la pared en vez de ser encerrado por ella.

El documento EP 2204155 desvela microcápsulas de fragancia envueltas en un núcleo desmenuzable impermeable que tienen envueltas de melamina-formaldehído (polímero de crecimiento en etapas) y en las que el núcleo puede comprender opcionalmente, entre otras posibilidades, componentes solubles en aceite orgánicos de alta densidad que pueden prepararse por cualquier medio estándar tal como polimerización por radicales de monómeros insaturados tales como monómeros de vinilo o acrílicos (que son polímeros de crecimiento en cadena). Alternativamente, los polímeros pueden prepararse por reacciones de condensación tales como aquellas que conducen a poliéteres o poliésteres (que son polímeros de crecimiento en etapas). La fragancia comprende al menos un material de fragancia cíclico. El motivo para incluir estos materiales de alta densidad pre-formados es hacer coincidir la densidad de las micro-cápsulas con la de la composición en la que se usan, para prevenir la separación.

El documento WO 2010/051293 (Lubrizol, 2010) desvela una dispersión de partículas híbridas que tienen un tamaño de partícula promedio en número inferior a 5 micrómetros (preferentemente inferior a 200 nm). Las partículas comprenden una “envuelta” de poliuretano y un “núcleo” de un copolímero acrílico. Las partículas se obtienen combinando todos los componentes necesarios para formar el copolímero de poliuretano (poliol, diol, diisocianato) y el acrílico (por ejemplo, MMA, nBA); las partículas de poliuretano obtenidas se neutralizan y el poliuretano neutralizado se dispersa en agua. Mediante la adición de un iniciador de radicales se forma el copolímero acrílico. También pueden usarse monómeros de reticulación (por ejemplo, metacrilato de alilo). El copolímero híbrido de poliuretano-acrílico se usa en composiciones de cuidado personal o aplicaciones textiles y puede cargarse con fragancias

El documento US 2002/058732 (Mistry, 2002) desvela una composición en partículas que comprende partículas que tienen un núcleo dentro de una envuelta. El núcleo comprende un polímero hidrófobo formado de ésteres de alquilo hidrófobos de ácido (met)acrílico; la envuelta se forma por reacción de poli-condensación interfacial y comprende una membrana semi-permeable alrededor del núcleo (por ejemplo, poliamida). Las partículas tienen un diámetro de partícula promedio de 0,5 a 30 micrómetros.

El documento US 3516941 (Matson, 1970) desvela la preparación de partículas (microcápsulas) que tienen un tamaño de partícula de 25 micrómetros o menos, teniendo las partículas una envuelta de una resina sintética no termoplástica insoluble en agua de tipo aminoplasto y un material de relleno insoluble en agua (por ejemplo, acrilato de aceite de Fusel polimerizado)

Un encapsulamiento eficaz para un agente beneficioso, por ejemplo, un agente beneficioso tal como perfume, debe tener las siguientes propiedades:

- Debe tener una carga diana del 20 % en peso/peso de agente beneficioso o mejor y ser fácil de cargar;
- Debe minimizar la fuga del agente beneficioso en un producto durante la fabricación y en el almacenamiento;
- No debe requerir modificación de la formulación en masa, por ejemplo, requiriendo la presencia de sistemas estructurantes y/o de suspensión;

- Idealmente, el encapsulamiento debe depositarse bien sobre sustratos;
- El encapsulamiento debe controlar la liberación del agente beneficioso.

Breve descripción de la invención

5 Los presentes inventores han determinado ahora que partículas mejoradas comprenden una envuelta que comprende un polímero de crecimiento en etapas (por ejemplo, un polímero basado en isocianato) y al menos una región interior a la envuelta que comprende un polímero de crecimiento en cadena (por ejemplo, un poli(met)acrilato). La envuelta puede formarse por polimerización interfacial y la región interior por polimerización por radicales. Ventajosamente, el polímero que comprende la envuelta se forma antes del polímero "interno".

10 Por consiguiente, la presente invención proporciona una partícula que tiene un diámetro promedio inferior a 50 micrómetros que comprende:

- a) al menos una envuelta formada por una reacción de polimerización por crecimiento en etapas,
 - b) interior a dicha envuelta, al menos una región formada por reacción de polimerización por crecimiento en cadena que no implica un isocianato, y,
 - c) un agente beneficioso interior a la envuelta, y una modificación superficial, es decir, una deposición y, exterior a dicha envuelta.
- 15

Tales partículas tienen una región interna, que normalmente forma un "núcleo" que proporciona un sumidero para el agente beneficioso y una "envuelta" que protege el agente beneficioso y regula el flujo de agente beneficioso dentro y fuera del núcleo. Así, la partícula puede ser un vehículo que controla el reparto termodinámico (en vez de cinético) del agente beneficioso entre la región interior y en cualquier parte. Esto es particularmente ventajoso cuando se requiere la adición en etapa tardía de perfume ya que las partículas y el perfume pueden dosificarse en el producto por separado.

20

Normalmente, la reacción de polimerización por crecimiento en etapas usada para formar la envuelta no es una polimerización por condensación y, más preferentemente, implica un monómero de isocianato, más preferentemente un uretano y/o una urea. Los monómeros de isocianato son reactivos, permiten alta conversión de monómeros y forman una envuelta vidriosa robusta que puede sobrevivir al secado y otro procesamiento. Como se hace notar anteriormente, los monómeros de isocianato reaccionan por un mecanismo de crecimiento en etapas, pero se clasifican con un polímero de adición en virtud de que molécula no pequeña se elimina durante la polimerización.

25

Preferentemente, la reacción de polimerización por crecimiento en cadena usada para formar la región interna es una reacción de polimerización por radicales, más preferentemente de al menos un monómero etilénicamente insaturado, convenientemente un monómero vinílico, seleccionado lo más preferentemente de acrilato o metacrilato. Tales materiales permiten optimizar la compatibilidad de la región interna (normalmente un "núcleo") y el agente beneficioso para parámetros de liberación deseables. En particular, los parámetros de solubilidad del agente beneficioso y el polímero de crecimiento en cadena que comprende la región interna pueden hacerse coincidir para lograr absorción y/o liberación mejoradas.

30

La partícula comprende una modificación superficial, es decir, un adyuvante de deposición. En realizaciones preferidas, el adyuvante de deposición es sustantivo para superficies proteínicas, celulósicas, de poliéster o poliamida. Mediante el uso de un adyuvante de deposición tal, la eficiencia de liberación a un sustrato específico puede potenciarse. Normalmente, la partícula tiene un diámetro promedio inferior a 10 micrómetros, y preferentemente un diámetro promedio inferior a 1 micrómetro, más preferentemente inferior a 500 nm. Un beneficio de las partículas pequeñas es que son menos visibles en productos claros. Otro beneficio útil es que los tamaños por debajo de 500 nm favorecen la deposición sobre sustratos fibrosos y pueden permitir la formulación sin la necesidad de suspender y/o estructurar sistemas.

35

40

Ventajosamente, la partícula comprende un agente beneficioso hidrófobo, preferentemente un agente beneficioso organoléptico, más preferentemente un aroma o fragancia.

Como se hace notar anteriormente, el agente beneficioso puede introducirse en la partícula durante la formación de partículas, o puede introducirse en partículas "vacías" después de la formación de partículas.

45 Las partículas según la presente invención pueden formarse a partir de una emulsión llevando a cabo primero una polimerización por crecimiento en etapas interfacial para formar una envuelta en condiciones en las que la polimerización por crecimiento en cadena se inhibe. Posteriormente, las condiciones se cambian de forma que el material dentro de la envuelta se someta a la polimerización por crecimiento en cadena. Un cambio adecuado en las condiciones es para aumentar la temperatura de una a la que la reacción de crecimiento de la cadena se inhibe a una a la que avanza. Otros posibles cambios de condiciones serían, por ejemplo, usar una reacción de crecimiento en cadena que es ligeramente dependiente en vez de dependiente de la temperatura.

50

Una realización preferida de la presente invención proporciona una partícula obtenible mediante un procedimiento que comprende:

a) formar una emulsión, preferentemente que tiene un diámetro de tamaño de partícula dispersa medio inferior a 1000 nm, más preferentemente inferior a 500 nm, y que tiene una fase acuosa no dispersa que comprende:

5 i) un primer co-monómero, preferentemente un monómero de isocianato, capaz de polimerización por crecimiento en etapas con un segundo co-monómero adecuado,

ii) un agente beneficioso, preferentemente un agente beneficioso organoléptico,

iii) al menos un monómero, preferentemente acrilato o metacrilato, capaz de polimerización por crecimiento en cadena, y

10 iv) un iniciador de radicales, preferentemente peróxido o azo-, que no es significativamente activo a la temperatura a la que el primer co-monómero se somete a la polimerización por crecimiento en etapas

y, una fase acuosa continua que comprende:

i) agua,

ii) un agente emulsionante,

15 iii) un segundo co-monómero para el primer co-monómero, preferentemente un diol o diamina,

b) mantener la emulsión a una temperatura a la que se produce la polimerización por crecimiento en etapas, pero no la polimerización por crecimiento en cadena, y, posteriormente,

c) mantener la emulsión a una temperatura a la que avanza la polimerización por crecimiento en cadena, y

d) añadir un adyuvante de deposición al final de (c)

20 Preferentemente, el primer y segundo co-monómeros reaccionan por un mecanismo de crecimiento en etapas para formar un poli-uretano (que puede ilustrarse por la fórmula aproximada $(-R_1-NH-CO-O-R_2-O-CO-NH-)_n$) o una poliurea (que puede ilustrarse por la fórmula general aproximada $(-NH-CO-NH-R-)_n$).

El monómero capaz de polimerización por crecimiento en cadena está preferentemente etilénicamente insaturado, más preferentemente vinílico. Alternativamente puede usarse un mecanismo de apertura de anillo.

25 Ventajosamente, el procedimiento anteriormente descrito proporciona una reacción posiblemente de “una etapa” que tiene las ventajas de simplicidad y pérdidas reducidas: es decir, la envuelta se forma por la polimerización por crecimiento en etapas en la interfase de las gotitas de emulsión y el núcleo se forma posteriormente dentro de la envuelta por una polimerización por crecimiento en cadena *in situ*.

30 Convenientemente, la partícula comprende además un agente de reticulación, derivado de una especie superior a difuncional que tiene funcionalidad isocianato, alcohol, amina y/o un monómero vinílico superior a mono-funcional. Se prefieren materiales tri- y tetra-funcionales. El beneficio de agentes de reticulación es aumentar la robustez de tanto la envuelta como la región interna, y o disminuir la permeabilidad. Los agentes de reticulación en la envuelta, particularmente los isocianatos poli-funcionales, pueden reducir espectacularmente la posibilidad de fuga. Los agentes de reticulación en la región interna pueden modificar la interacción del “núcleo” con el agente beneficioso, por ejemplo, por modificación de los parámetros de solubilidad.

Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un producto que comprende las partículas según la invención en el que las partículas y el agente beneficioso se añaden por separado a la formulación.

40 Otro aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de un sustrato, preferentemente en el que el sustrato está seleccionado de piel, cabello y/o material textil, que incluye la etapa de tratar el sustrato con una composición que comprende partículas según la presente invención.

Debido a la robustez de las partículas de la presente invención, pueden formularse en productos que tienen entornos relativamente rigurosos, tales como alto contenido de disolvente, blanqueantes y/o extremos de pH. Las partículas también son resistentes a la alteración mecánica tal como puede producirse durante el procesamiento de productos, transporte, almacenamiento o uso, particularmente tras la aplicación a la piel, cabello o un textil.

45 Un aspecto todavía adicional de la presente invención proporciona una composición doméstica o de cuidado personal que comprende al menos una partícula según la presente invención, más preferentemente un detergente para lavar la ropa,

acondicionador para la ropa, desodorante, antitranspirante, champú, acondicionador para el cabello o producto de cuidado de la piel o limpieza de la piel.

Como las partículas de la presente invención pueden ser pequeñas, especialmente inferiores a 500 nm, no requieren agentes de suspensión y así simplifican la formulación de producto y permiten la producción de productos claros/transparentes. Las partículas de miniemulsion pueden ser tan pequeñas como 50 nm.

Descripción detallada de la invención

Con el fin de que la presente invención pueda entenderse adicionalmente y mejor se describirá adicionalmente a continuación con referencia a realizaciones específicas de la invención y características adicionalmente preferidas y/u opcionales. Todas las cantidades citadas son % en peso de la composición total, a menos que se establezca de otro modo.

10 Polímeros de crecimiento en etapas:

Como se hace notar anteriormente, el polímero de crecimiento en etapas (que comprende la "envuelta") se forma a partir de monómeros por formación de oligómeros cada vez mayores. Clases adecuadas de tales monómeros se encuentran en el grupo que consiste en la clase de melamina/urea/formaldehído, la clase de isocianato/diol (especialmente los poliuretanos) y poliésteres. Se prefieren la clase de melamina/urea/formaldehído, la clase de isocianato/diamina y otras clases de monómeros que forman poliuretanos.

Compuestos de monómeros adecuados incluyen: urea, tiourea, dician-diamida, melem (1,3,4,6,7,9b-heptaazafenaleno), melam (N2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)-1,3,5-triazin-2,4,6-triamina), melon (en el que la heptazina se polimeriza con las unidades de tri-s-triazina enlazadas mediante un enlace amina), ammelina (4,6-diamino-2-hidroxi-1,3,5-triazina), ammelida (6-amino-2,4-dihidroxi-1,3,5-triazina), melaminas sustituidas, guanaminas o mezclas de los mismos.

20 Melaminas sustituidas incluyen las alquilmelaminas y arilmelaminas que pueden estar mono-, di-, o tri-sustituidas. En las melaminas sustituidas con alquilo, cada grupo alquilo puede contener de 1 a 6 carbonos, preferentemente de 1 a 4 carbonos.

Ejemplos representativos de algunas melaminas sustituidas con alquilo son monometilmelamina, dimetilmelamina, trimetilmelamina, monoetilmelamina y 1-metil-3-propil-5-butilmelamina.

25 En las melaminas sustituidas con arilo, cada grupo arilo puede contener 1-2 restos fenilo y preferentemente 1 resto fenilo. Ejemplos típicos de una melamina sustituida con arilo son monofenilmelamina o difenilmelamina.

Polímeros de crecimiento en etapas especialmente adecuados son aquellos cuyos monómeros de isocianato son poliisocianatos aromáticos, poliisocianatos alifáticos y mezclas de los mismos.

30 Poliisocianatos aromáticos adecuados comprenden, pero no se limitan a, 2,4- y 2,6-toluenodisocianato, naftalenodisocianato, difenilmetanodisocianato y trifenilmetano-p,p'p"-trilitrisocianato, polimetileno-poliifenilenoisocianato, 2,4,4'-difenilétertrisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenildisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenildisocianato y 4,4'4"-trifenilmetanotrisocianato.

35 Poliisocianatos alifáticos adecuados comprenden, pero no se limitan a, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato, trimetil-hexametilendiisocianato, trímero de hexametileno-1,6-diisocianato, trímero de isoforondiisocianato, 1,4-ciclohexanodisocianato, urea de hexametilendiisocianato, trimetilendiisocianato, propileno-1,2-diisocianato y butileno-1,2-diisocianato y mezclas de los mismos.

Los materiales de isocianato preferidos son: 2,4- y 2,6-toluenodisocianato e isoforondiisocianato.

El co-monómero usado en la polimerización por crecimiento en etapas es normalmente un diol o una diamina.

40 Dioles adecuados pueden comprender, pero no se limitan a, polímeros de bajo peso molecular tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol, ciclohexil-1,4-dimetanol, 1,8-octanodiol; polioles de alto peso molecular tales como polietilenglicol, polipropilenglicoles, politetrametilenglicoles (PTMG) que tienen peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 2000, polidiolésteres, dioles que contienen grupos carboxilo tales como ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y ácido dimetilolbutanoico (DMBA) y mezclas de los mismos.

45 Los materiales de diol preferidos son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y dipropilenglicol. Se prefieren los dioles más hidrófobos (particularmente 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, neopentilglicol y 1,6-hexanodiol) ya que generalmente es más fácil conseguir una emulsión estable con estos materiales y así una polimerización más eficaz.

Diaminas adecuadas pueden comprender aminas tales como etilendiamina (EDA), fenilendiamina, toluenodiamina,

hexametildiamina, dietilentriamina, tetraetilenpentaamina, pentametilenhexamina, 1,6-hexanodiamina, metilentetramina, 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazina, 1,2-diaminociclohexano, 4,4'-diamino-difenilmetano, 1,5-diaminonaftaleno, 2,4,4'-triaminodifeniléter, bis(hexa-metilentriamina), 1,4,5,8-tetraaminoantraquinona, isoforondiamina, diaminopropano y diaminobutano, y mezclas de los mismos.

- 5 Los materiales de diamina preferidos son etilendiamina y 1,6-hexanodiamina.

Las relaciones molares de los co-monómeros están seleccionadas preferentemente de forma que el monómero soluble en agua esté presente en hasta el 10 % en moles de exceso con respecto al co-monómero soluble en aceite, preferentemente del 1 al 8 % en moles de exceso, más preferible del 2 al 5 % en moles de exceso. Se cree que esto garantiza la completa reacción del monómero de isocianato.

- 10 Agentes de reticulación para la polimerización por crecimiento en etapas

Como se hace notar anteriormente, los agentes de reticulación mejoran ventajosamente las propiedades de la envuelta. Se conocen muchos agentes de reticulación adecuados para su uso en la polimerización por crecimiento en etapas. Los agentes de reticulación reducen significativamente la fuga de agentes beneficiosos de las partículas. Los agentes de reticulación son preferentemente poliaminas y polioles.

- 15 Los agentes de reticulación con funcionalidad amina preferidos contienen más de dos funcionalidades amina tales como tetraetilenpentaamina, trietilentetraamina, 2,4,4'-triaminodifeniléter, bis(hexametilentriamina), 1,4,5,8-tetraaminoantraquinona y dietilentriamina (DETA), y mezclas de los mismos.

Los agentes de reticulación con funcionalidad alcohol preferidos contienen más de dos funcionalidades alcohol tales como glicerol, pentaeritritol y 1,1,1-trihidroximetilpropano.

- 20 Un agente de reticulación particularmente preferido es polifenilisocianato.

Los niveles preferidos de agente de reticulación son 1-50 % en moles, más preferentemente 2-35 %, en moles de los monómeros de crecimiento en etapas.

Polímeros de crecimiento de cadena:

- 25 Como se hace notar anteriormente, al menos una región interior a la envuelta se forma por polimerización por crecimiento en cadena. Normalmente ésta comprenderá una única región sólida que constituye el "núcleo" de la partícula.

La polimerización por radicales libres (PRL) es un procedimiento adecuado de polimerización por crecimiento en cadena. En PRL, un monómero mono-funcional se polimeriza en presencia de iniciador de radicales libres y, opcionalmente, un agente de transferencia de cadenas. Los agentes de transferencia de cadenas pueden actuar para reducir el peso molecular promedio del polímero final.

- 30 Se prefiere el uso de un agente de transferencia de cadenas separado y un iniciador. Sin embargo, algunas moléculas pueden realizar ambas de estas funciones.

El iniciador de radicales libres puede ser cualquier molécula conocida por iniciar la polimerización por radicales libres tal como moléculas que contienen azo, persulfatos, iniciadores rédox, peróxidos, bencilcetonas. Estos iniciadores pueden activarse mediante medios térmicos, fotolíticos o químicos. En el procedimiento de la presente invención se prefiere activación térmica.

- 35 Ejemplos de iniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), ácido azobis(4-cianoalélico), peróxido de benzoilo, peróxido de cumilo, 1-hidroxi-ciclohexilfenilcetona, peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico.

También pueden usarse los llamados 'iniferter' tales como bencil-N,N-dietilditio-carbamato.

- 40 En algunos casos puede usarse más de un iniciador.

Los iniciadores preferidos son: 2,2'-azobis(2-metilbutiro-nitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo) e hidroperóxido de t-butilo/ácido ascórbico ya que éstos minimizan la producción de subproductos no deseados.

- 45 Preferentemente, el residuo del iniciador en una polimerización por radicales libres comprende del 0 al 5 % en peso/peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso/peso y especialmente del 0,01 al 3 % en peso/peso, del copolímero resultante basado en el peso total de los monómeros.

El agente de transferencia de cadenas es preferentemente una molécula que contiene tiol y puede ser tanto mono-funcional

como multi-funcional. El agente puede ser hidrófilo, hidrófobo, anfifílico, aniónico, catiónico, neutro o de ión bipolar. La molécula también puede ser un oligómero que contiene un resto tiol.

5 Tioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquil C₂-C₁₈-tioles tales como dodecanotiol, ácido tioglicólico, tioglicerol, cisteína y cisteamina. También pueden usarse oligómeros que contienen tiol tales como oligo(cisteína) o un oligómero que se ha funcionalizado posteriormente dando un grupo(s) tiol tal(es) como (di)tioglicolato de oligoetilenglicolilo. También pueden usarse xantatos, ditioésteres y ditiocarbonatos, tales como fenilditioacetato de cumilo.

10 Agentes de transferencia de cadenas alternativos pueden ser cualquier especie conocida para limitar el peso molecular en una polimerización de adición por radicales libres. Así, el agente de transferencia de cadenas también puede ser un alcohol impedido, halocarburo, haluro de alquilo o una sal o complejo de metales de transición, o estabilizador de radicales libres similar. También pueden usarse agentes de transferencia de cadenas catalíticos tales como aquellos basados en complejos de metales de transición tales como bis(borodifluorodimetil-glioximato) de cobalto.

Más de un agente de transferencia de cadenas puede usarse en combinación.

15 El residuo del agente de transferencia de cadenas puede comprender del 0 al 20 % en moles, preferentemente del 0 al 10 % en moles, y especialmente del 0 al 3 % en moles, del copolímero (basado en el número de moles de monómero mono-funcional). En algunos casos, por ejemplo, en el caso de algunos llamados procedimientos de polimerización vivos, no se requiere un agente de transferencia de cadenas .

20 Los monómeros para la polimerización por crecimiento en cadena pueden comprender cualquier compuesto insaturado (o cíclico) de carbono-carbono que pueda formar un polímero de adición, por ejemplo, compuestos de vinilo y alilo. El monómero mono-funcional puede ser hidrófilo, hidrófobo, anfifílico, aniónico, catiónico, neutro o de ión bipolar en la naturaleza. Así, el monómero mono-funcional puede seleccionarse de, pero no se limita a, monómeros tales como ácidos vinílicos, ésteres de ácidos vinílicos, compuestos de vinilarilo, anhídridos de ácidos vinílicos, vinilamidas, éteres vinílicos, vinilaminas, vinilarilaminas, vinilnitrilos, vinilcetonas, y derivados de los compuestos anteriormente mencionados, además de variantes de alilo correspondientes de los mismos.

25 Otros monómeros mono-funcionales adecuados para el polímero de crecimiento en cadena incluyen monómeros que contienen hidroxilo y monómeros que pueden hacerse reaccionar posteriormente para formar grupos hidroxilo, monómeros que contienen ácido o funcionalidad ácido, monómeros de ión bipolar y aminomonómeros cuaternizados.

30 También pueden usarse monómeros oligoméricos o con funcionalidad oligo, especialmente ésteres de ácido (met)acrílico oligomérico tales como ésteres de ácido mono(alq/aril) (met)acrílico de oligo[alquilenglicol] u oligo[dimetilsiloxano] o cualquier otro aducto de mono-vinilo o alilo de un oligómero de bajo peso molecular. También pueden usarse mezclas de más de un monómero.

Ácidos vinílicos preferidos y derivados de los mismos incluyen ácido (met)acrílico y haluros de ácido de los mismos tales como cloruro de (met)acrililo.

35 Los ésteres de ácidos vinílicos preferidos y derivados de los mismos incluyen (met)acrilatos de alquilo C1-20 (lineales y ramificados) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, (met)acrilatos de tri(alquiloxi)sililalquilo tales como (met)acrilato de trimetoxisililpropilo y ésteres activados de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de N-hidroxisuccinamido. Los compuestos de vinilarilo y derivados de los mismos incluyen estireno, acetoxiestireno, ácido estirenosulfónico, vinilpiridina, cloruro de vinilbencilo y ácido vinilbenzoico. Los anhídridos de ácido vinílico y derivados de los mismos incluyen anhídrido maleico. Las vinilamidas y derivados de las mismas incluyen (met)acrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de [3-((met)acrilamido)propil]dimetilamonio, sulfonato de 3-[N-(3-(met)acrilamidopropil)-N,N-dimetil]aminopropano, éter metílico de (met)acrilamidoglicolato de metilo y N-isopropil(met)acrilamida. Éteres vinílicos y derivados de los mismos incluyen metil vinil éter. Vinilaminas y derivados de las mismas incluyen (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de diisopropilaminoetilo, (met)acrilato de mono-t-butilaminoetilo, (met)acrilato de morfolinoetilo y monómeros que pueden hacerse reaccionar posteriormente para formar grupos amina, tales como vinilformamida. Las vinilarilaminas y derivados de las mismas incluyen vinilanilina, vinilpiridina, N-vinilcarbazol y vinilimidazol. Vinilnitrilos y derivados de los mismos incluyen (met)acrilonitrilo. Vinilcetonas y derivados de las mismas incluyen acroleína.

50 Los monómeros que contienen hidroxilo incluyen monómeros de vinilhidroxilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, mono(met)acrilato de glicerol y mono(met)acrilatos de azúcar tales como mono(met)acrilato de glucosa. Los monómeros que pueden hacerse reaccionar posteriormente para formar grupos hidroxilo incluyen acetato de vinilo, acetoxiestireno y (met)acrilato de glicidilo. Los monómeros que contienen ácido o funcionalidad ácido incluyen ácido (met)acrílico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilbenzoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-(met)acrilamido-2-etilpropanosulfónico, succinato de mono-2-((met)acrililo)etilo y sulfatoetil(met)acrilato de amonio. Los monómeros de ión bipolar incluyen (met)acrililoxi-etilfosforilcolina y betaínas, tales

como hidróxido de [2-((met)acrililoiloxi)etil] dimetil-(3-sulfopropil)amonio. Monómeros de amino cuaternizados incluyen haluros de (met)acrililoioxietiltri-(alq/aril)amonio tales como cloruro de (met)acrililoioxietiltrimetilamonio.

5 Monómeros oligoméricos (o poliméricos) incluyen ésteres de ácido (met)acrílico oligomérico tales como (met)acrilatos de mono(alq/aril)oxioligo-óxido de alquileo y (met)acrilatos de mono(alq/aril)oxioligo-dimetil-siloxano. Estos ésteres incluyen mono(met)acrilato de monometoxioligo(etilenglicol), mono(met)acrilato de monometoxioligo(propilenglicol), mono(met)acrilato de monohidroxioligo(etilenglicol) y mono(met)acrilato de monohidroxioligo(propilenglicol).

10 Otros ejemplos incluyen ésteres vinílicos o alílicos, amidas o éteres de oligómeros previamente formados formados mediante polimerización por apertura de anillo tales como oligo(caprolactama) u oligo(caprolactona), u oligómeros formados mediante una técnica de polimerización viva tal como oligo(1,4-butadieno). Los monómeros poliméricos son los mismos, salvo que los oligómeros son polímeros.

15 Los macromonómeros se forman generalmente enlazando un resto polimerizable, tal como un grupo vinilo o alilo, a un polímero mono-funcional previamente formado mediante una unidad de enlace adecuada tal como un éster, una amida o un éter. Ejemplos de polímeros adecuados incluyen poli(óxido de alquileo) mono-funcional tal como monometoxi[poli(óxido de etileno) o monometoxi[poli(óxido de propileno)], siliconas tales como poli(dimetilsiloxano), polímeros formados por polimerización por apertura de anillo tales como poli(caprolactona) o poli(caprolactama) o polímeros mono-funcionales formados mediante polimerización viva tal como poli(1,4-butadieno).

Macromonómeros preferidos incluyen mono(metacrilato) de monometoxi[poli(etilenglicol)], mono(metacrilato) de monometoxi[poli(propilenglicol)], monometacrilato de poli(dimetilsiloxano).

20 Los monómeros de alilo correspondientes a aquellos enumerados anteriormente también pueden usarse cuando corresponda.

25 Monómeros más preferidos incluyen: monómeros que contienen amida tales como (met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida, N- y/o N'-di(alquil o aril)(met)acrilamida, N-vinilpirrolidona, cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de [3-(metacroilamino)propil]dimetilamonio, sulfonato de 3-[N-(3-metacrilamido-propil)-N,N-dimetil]-aminopropano, butanoato de 4-(2-acrilamido-2-metilpropil-dimetilamonio), éter metílico de acrilamidoglicolato de metilo y N-isopropil-(met)acrilamida; derivados de ácido (met)acrílico tales como ácido (met)acrílico, cloruro de (met)acrioloilo (o cualquier haluro), (met)acrilato de (alquilo/arilo), monómeros con funcionalidad oligo tales como monometacrilato de monometoxipoli(etilenglicol) o mono(met)acrilato de monometoxipoli(propilenglicol), mono(met)acrilato de glicerol, (met)acrilato de glicidilo y mono(met)acrilatos de azúcar tales como mono(met)acrilato de glucosa; vinilaminas tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de t-butilamino, metacrilato de morfolinoetilo, o vinilarilaminas tales como vinilanelina, vinilpiridina, N-vinilcarbazol, vinilimidazol; monómeros de vinilarilo tales como estireno, cloruro de vinilbencilo, viniltolueno, α -metilestireno, ácido estirenosulfónico y ácido vinilbenzoico; monómeros de vinilhidroxilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de glicerilo o monómeros que pueden funcionalizarse posteriormente en grupos hidroxilo tales como acetato de vinilo o también pueden usarse acetoxiestireno; monómeros que contienen ácido tales como ácido (met)acrílico, ácido estirenosulfónico, vinilfosfónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-etilpropanosulfónico y succinato de mono-2-(metacrililoiloxi)etilo. O ésteres de arilo/alquilo de los mismos. O monómeros que contienen anhídrido carboxílico tales como anhídrido maleico; monómeros de ión bipolar tales como (met)acrililoiloxi-etil-fosforilcolina, monómeros de amino cuaternizados tales como cloruro de metacrililoil-oxietiltrimetilamonio.

El monómero de alilo correspondiente, si procede, también puede usarse en cada caso.

40 Monómeros hidrófobos incluyen: compuestos de vinilarilo tales como cloruro de estireno y vinilbencilo; ésteres de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de mono-t-butilaminoetilo, (met)acrilatos de alquilo C₁₋₂₀ (lineal y ramificado), (met)acrilatos de arilo tales como metacrilato de bencilo; ésteres de ácido (met)acrílico oligomérico tales como mono(alq/aril)oxioligo-[dimetilsiloxano(met)acrilato] y (met)acrilatos de tri(alquilo)xi-sililalquilo tales como (met)acrilato de trimetoxisililpropilo.

45 También pueden usarse monómeros funcionales, es decir, monómeros con grupos laterales reactivos que pueden modificarse previamente o posteriormente con otro resto tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de trimetoxisililpropilo, cloruro de (met)acrililoilo, anhídrido maleico, (met)acrilatos de hidroxialquilo, ácido (met)acrílico, cloruro de vinilbencilo, ésteres activados de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de N-hidroxisuccinamido y acetoxiestireno.

El copolímero puede contener grupos polimerizables sin reaccionar del monómero multifuncional.

50 Monómeros especialmente preferidos para la polimerización por crecimiento en cadena son: acrilatos y metacrilatos de alquilo, alcarilo o arilo C_{1-C₂₀} lineal o ramificado.

Relación de polímero de crecimiento en etapas con respecto a de crecimiento en cadena

La fracción en peso del polímero de crecimiento en etapas en los polímeros combinados de crecimiento en etapas y de crecimiento en cadena que comprenden la partícula es normalmente del 10 % al 99 %, preferentemente del 15 % al 80 %, más preferentemente del 25 % al 75 %.

Agentes de reticulación para la polimerización por crecimiento en cadena:

- 5 Los agentes de reticulación pueden usarse para modificar las propiedades del polímero de crecimiento en cadena. Materiales adecuados comprenden una molécula que contiene al menos dos grupos vinilo que pueden polimerizarse. La molécula puede ser hidrófila, hidrófoba, anfifílica, neutra, catiónica, de ión bipolar u oligomérica. Ejemplos incluyen ésteres de di- o multivinilo, di- o multivinilamidas, compuestos de di- o multivinilarilo y di- o multivinil alq/aril éteres. Normalmente, en el caso de agentes de ramificación oligoméricos o multifuncionales, una reacción de enlace se usa para unir un resto polimerizable a un oligómero di- o multifuncional o un grupo di- o multifuncional. El ramificador puede tener en sí mismo más de un punto de ramificación, tal como oligómeros divinílicos en forma de 'T'. En algunos casos puede usarse más de un monómero multifuncional.

- 15 Los macro-reticulantes o macro-ramificadores (monómeros multifuncionales que normalmente tienen un peso molecular de al menos 1000 Dalton) se forman generalmente enlazando un resto polimerizable, tal como un grupo vinilo o arilo, a un polímero multifuncional previamente formado mediante una unidad de enlace adecuada tal como un éster, una amida o un éter. Ejemplos de polímeros adecuados incluyen poli(óxidos de alquileo) di-funcionales tales como poli(etilenglicol) o poli(propilenglicol), siliconas tales como poli(dimetilsiloxanos), polímeros formados por polimerización por apertura de anillo tales como poli(caprolactona) o poli(caprolactama) o polímeros poli-funcionales formados mediante polimerización viva tal como poli(1,4-butadieno).

- 20 Macro-ramificadores preferidos incluyen di(met)acrilato de poli(etilenglicol), di(met)acrilato de poli(propilenglicol), poli(dimetilsiloxano) terminado con (met)acriloxipropilo, di(met)acrilato de poli(caprolactona) y di(met)acrilamida de poli(caprolactama).

Los monómeros de alilo correspondientes a aquellos enumerados anteriormente también pueden usarse cuando corresponda.

- 25 Monómeros multifuncionales preferidos incluyen, pero no se limitan a, monómeros de divinilarilo tales como divinilbenceno; diésteres de (met)acrilato tales como di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol y di(met)acrilato de 1,3-butileno; di(met)acrilatos de oligo-óxido de alquileo tales como di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de oligo(etilenglicol) y di(met)acrilato de oligo(propilenglicol); divinilacrilamidas tales como metilen-bis-acrilamida; ésteres de divinilo que contienen silicona tales como oligo(dimetil-siloxano) terminado en (met)acriloxipropilo; éteres de divinilo tales como éter divinílico de oligo(etilenglicol); y ésteres de tetra- o tri-(met)acrilato tales como tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano o di- a penta(met)acrilato de glucosa. Otros ejemplos incluyen ésteres de vinilo o alilo, amidas o éteres de oligómeros previamente formados mediante polimerización por apertura de anillo tales como oligo(caprolactama) u oligo(caprolactona), u oligómeros formados mediante una técnica de polimerización viva tal como oligo(1,4-butadieno).

- 35 Reticulantes especialmente preferidos son divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol y tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

Niveles de reticulantes son normalmente 0-75, preferentemente 0,0001 a 50, más preferentemente 0,0001 a 25 % en moles.

Agentes beneficiosos:

- 40 Diversos agentes beneficiosos pueden incorporarse en las partículas. Si el uso final de las partículas es a propósito de un sistema que contiene tensioactivo, puede usarse cualquier agente beneficioso compatible que pueda proporcionar un beneficio a un sustrato que se trata con una composición de tensioactivo. Agentes beneficiosos preferidos están en el campo de la ropa para lavar, por ejemplo, agentes beneficiosos para telas y agentes beneficiosos que proporcionan un beneficio a un líquido para lavar la ropa y/o medio de aclarado. Alternativamente, los agentes beneficiosos pueden proporcionar un beneficio relacionado con la piel o el pelo. Las ventajas de las partículas de la invención en presencia de tensioactivo son una buena retención del agente beneficioso en el almacenamiento de una formulación y liberación controlable del agente beneficioso durante y después del uso del producto.

- 50 Ejemplos preferidos incluyen aromas y fragancias, enzimas, antiespumantes, agente fluorescente, colorantes de matizado y/o pigmentos, agentes acondicionadores (por ejemplo, materiales de amonio cuaternario insolubles en agua y/o siliconas), protectores solares, ceramidas, antioxidantes, reductores, sequestrantes, aditivos de cuidado del color, polímeros de densidad coincidente, fotoblanqueantes, lubricantes, aceites insaturados, emolientes/hidratantes y agentes antimicrobianos.

Antimicrobianos preferidos incluyen Triclosan™, climbazol, octapirox, ketoconizol, piritiona de cinc y compuestos de

amonio cuaternario.

Protectores solares y/o agentes de aclaramiento de la piel preferidos son compuestos de vitamina B3. Los compuestos de vitamina B3 adecuados se seleccionan de niacina, niacinamida, alcohol nicotinílico, o derivados o sales de los mismos. Otras vitaminas que actúan de agentes de aclaramiento de la piel pueden incluirse ventajosamente en la composición de aclaramiento de la piel para proporcionar efectos de aclaramiento de la piel adicionales. Estos incluyen vitamina B6, vitamina C, vitamina A o sus precursores. Las mezclas de las vitaminas también pueden emplearse en la composición de la invención. Una vitamina adicional especialmente preferida es vitamina B6. Otros ejemplos no limitantes de agentes de aclaramiento de la piel útiles en el presente documento incluyen adapaleno, extracto de aloe, lactato de amonio, arbutina, ácido azelaico, butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno, ésteres de citrato, desoxiarbutina, derivados de 1,3-difenilpropano, ácido 2, 5-dihidroxiilbenzoico y sus derivados, 2-(4-acetoxifenil)-1,3-ditano, 2-(4-hidroxiifenil)-1,3-ditano, ácido elágico, glucopiranosil-1-ascorbato, ácido glucónico, ácido glicólico, extracto de té verde, 4-hidroxi-5-metil-3[2H]-furanona, hidroquinona, 4-hidroxianisol y sus derivados, derivados de ácido 4-hidroxibenzoico, ácido de hidroxicaprílico, ascorbato de inositol, ácido kójico, ácido láctico, extracto de limón, ácido linoleico, ascorbilfosfato de magnesio, ácido 5-octanoilsalicílico, derivados de 2,4-resorcinol, derivados de 3,5-resorcinol, ácido salicílico, derivados de 3,4,5-trihidroxibencilo y mezclas de los mismos. Protectores solares preferidos útiles en la presente invención son p-metoxicinamato de 2-etilhexilo, butilmetoxidibenzoilmetano, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, ácido octildimetil-p-aminobenzoico y mezclas de los mismos. El protector solar particularmente preferido se elige de p-metoxicinamato de 2-etilhexilo, 4-t-butil-4'-metoxidibenzoil-metano o mezclas de los mismos. Otros protectores solares convencionales que son adecuados para su uso en la composición de aclaramiento de la piel de la invención incluyen 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, ácido octildimetil-p-aminobenzoico, trioleato de digalaoilo, 2,2-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 4-(bis(hidroxipropil))aminobenzoato de etilo, 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2-etilhexilsalicilato, gliceril-p-aminobenzoato, salicilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, antranilato de metilo, ácido p-dimetil-aminobenzoico o aminobenzoato, 2-etilhexil-p-dimetil-amino-benzoato, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico, ácido 2-(p-dimetilaminofenil)-5-sulfónico-benzoxazoico y mezclas de estos compuestos.

Antioxidantes preferidos incluyen vitamina E, retinol, antioxidantes basados en hidroxitolueno tales como Irganox™ o antioxidantes comercialmente disponible tales como la serie Trollox™.

Los materiales de perfume y fragancia (que incluyen pro-fragancias) son un agente beneficioso particularmente preferido.

La pro-fragancia puede, por ejemplo, ser un lípido alimentario. Los lípidos alimentarios normalmente contienen unidades estructurales con marcada hidrofobia. La mayoría de los lípidos se derivan de ácidos grasos. En estos lípidos de 'ácido' los ácidos grasos están predominantemente presentes como ésteres e incluyen mono-, di-, triacilgliceroles, fosfolípidos, glicolípidos, lípidos de diol, ceras, ésteres de esteroles y tocoferoles. En su estado natural, los lípidos de plantas comprenden antioxidantes para prevenir su oxidación. Aunque éstos pueden eliminarse al menos en parte durante el aislamiento de aceites de plantas, algunos antioxidantes pueden permanecer. Estos antioxidantes pueden ser pro-fragancias. En particular, los carotenoides y compuestos relacionados que incluyen vitamina A, retinol, retinal, ácido retinoico y provitamina A pueden convertirse en especies fragantes que incluyen las iononas, damasconas y damascenonas. Lípidos alimentarios de pro-fragancias preferidos incluyen aceite de oliva, aceite de palma, aceite de canola, escualeno, aceite de semilla de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de almendra, aceite de coco, aceite de pepitas de uva, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de alazor, aceite de cacahuete, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de palma, aceite de salvado de arroz, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de semilla de calabaza, aceite de jojoba y aceite de semilla de mostaza. Componentes de perfume que son materiales odoríferos se describen en más detalle más adelante.

El perfume está normalmente presente en una cantidad del 10-85 % por peso total de la partícula, preferentemente del 15 al 75 % por peso total de la partícula. El perfume tiene adecuadamente un peso molecular de 50 a 500Dalton. Las pro-fragancias pueden ser de mayor peso molecular, teniendo normalmente 1-10 kD.

Componentes útiles del perfume incluyen materiales de origen tanto natural como sintético. Incluyen compuestos individuales y mezclas. Ejemplos específicos de tales componentes pueden encontrarse en la bibliografía actual, por ejemplo, en Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients, 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947 por M. B. Jacobs, editado por Van Nostrand; o Perfume and Flavour Chemicals por S. Arctander 1969, Montclair, N.J. (USA). Estas sustancias son muy conocidas para el experto en la materia de productos de consumo perfumantes, saborizantes y/o aromatizantes, es decir, de conferir un olor y/o un sabor a un producto de consumo tradicionalmente perfumado o aromatizado, o de modificar el olor y/o sabor de dicho producto de consumo.

Por perfume en este contexto no solo se indica una fragancia de producto completamente formulada, sino también componentes seleccionados de esa fragancia, particularmente aquellos que tienen tendencia a pérdida, tal como las llamadas 'notas altas'.

Las notas altas se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Ejemplos de notas altas muy conocidas incluyen aceites de cítricos, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosas y cis-3-

hexanol. Las notas altas normalmente comprenden 15-25 % en peso de una composición de perfume y en aquellas realizaciones de la invención que contienen un elevado nivel de notas altas se prevé que al menos el 20 % en peso esté presente dentro de la partícula.

5 Componentes de perfume típicos que es ventajoso emplear en las realizaciones de la presente invención incluyen aquellos con un punto de ebullición relativamente bajo, preferentemente aquellos con un punto de ebullición inferior a 300, preferentemente 100-250 Celsius.

También es ventajoso encapsular los componentes de perfume que tiene un bajo logP (es decir, aquellos que se repartirán en agua), preferentemente con un logP inferior a 3,0. Estos materiales, de punto de ebullición relativamente bajo y logP relativamente bajo, se han llamado los componentes de perfume de "floración tardía" e incluyen los siguientes materiales:

10 Caproato de alilo, acetato de amilo, propionato de amilo, aldehído anísico, anisol, benzaldehído, acetato de bencilo, bencilacetona, alcohol bencílico, formiato de bencilo, isovalerato de bencilo, propionato de bencilo, beta-gamahexenol, goma de alcanfor, levo-carvona, d-carvona, alcohol cinámico, formiato de cinamilo, cis-jasmona, acetato de cis-3-hexenilo, alcohol cumínico, ciclal C, dimetil-bencil-carbinol, acetato de dimetil-bencil-carbinol, acetato de etilo, acetoacetato de etilo, etilamilcetona, benzoato de etilo, butirato de etilo, etilhexilcetona, fenilacetato de etilo, eucaliptol, eugenol, acetato de fenchilo, acetato de flor (acetato de triclododecenilo), fruteno (propionato de triclododecenilo), geraniol, hexenol, acetato de hexenilo, acetato de hexilo, formiato de hexilo, alcohol hidratrópico, hidroxicitronelal, indona, alcohol isoamilico, isomentona, acetato de isopulegilo, isoquinolona, ligustral, linalol, óxido de linalol, formiato de linalilo, mentona, mentilacetofenona, metilamilcetona, antranilato de metilo, benzoato de metilo, fenilacetato de metilo, metil-eugenol, metil-heptanona, heptincarbonato de metilo, metilheptilcetona, metilhexilcetona, fenil-carbinil-acetato de metilo, salicilato de metilo, N-metil-antranilato de metilo, nerol, octalactona, alcohol octílico, p-cresol, éster metílico de p-cresol, p-metoxiacetofenona, p-metilacetofenona, fenoxietanol, fenilacetaldehído, acetato de feniletilo, alcohol feniletílico, fenil-etil-dimetil-carbinol, acetato de prenilo, bornato de propilo, pulegona, óxido de rosas, safrol, 4-terpinenol, alfa-terpinenol y/o viridina.

25 Es común que una pluralidad de componentes de perfume esté presente en una formulación. En los encapsulamientos de la presente invención se prevé que haya cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más, o incluso siete o más componentes de perfume diferentes de la lista facilitada de perfumes de floración tardía facilitados anteriormente presentes en las partículas.

30 Otro grupo de perfumes con los que la presente invención puede aplicarse son los llamados materiales de 'aromaterapia'. Éstos incluyen muchos componentes también usados en perfumería, que incluyen componentes de aceites esenciales tales como amaro, eucalipto, geranio, lavanda, extracto de macis, neroli, nuez moscada, menta verde, hoja de violeta dulce y valeriana. Por medio de la presente invención estos materiales pueden transferirse a artículos textiles que se llevarán puestos o entrarán de otro modo en contacto con el cuerpo humano (tales como pañuelos y ropa de cama).

Adyuvantes de deposición:

35 Los adyuvantes de deposición modifican las propiedades del exterior de la partícula. Un beneficio particular que puede obtenerse con estos materiales es hacer la partícula más sustantiva para un sustrato deseado. Sustratos deseados incluyen sustratos celulósicos (incluyendo algodón), poliésteres (que incluyen aquellos empleados en la fabricación de tejidos de poliéster) y que contienen proteína (tales como piel y pelo). Los adyuvantes de deposición están seleccionados preferentemente de polímeros sustantivos para algodón no hidrolizables, polímeros sustantivos para algodón hidrolizables y polímeros sustantivos para poliéster.

40 Polímeros de polisacárido preferidos, tanto hidrolizables como no, pueden derivarse de una amplia gama de polisacáridos. Preferentemente, el polisacárido se selecciona del grupo que consiste en: goma de tamarindo (preferentemente que consiste en polímeros de xiloglucano), goma guar, goma de semilla de algarroba (preferentemente que consiste en polímeros de galactomanano), y otras gomas y polímeros industriales, que incluyen, pero no se limitan a, goma de tara, fenogreco, aloe, chíá, linaza, semilla de psilio, semilla de membrillo, xantana, gellan, welan, rhamsan, dextrano, curdlano, pululano, escleroglucano, esquizofilano, quitina, hidroxialquilcelulosa, arabinano (preferentemente de remolachas azucareras), arabinano desramificado (preferentemente de remolachas azucareras), arabinoxilano (preferentemente de harina de centeno y trigo), galactano (preferentemente de altramuz y patatas), galactano péctico (preferentemente de patatas), galactomanano (preferentemente de algarroba, e incluyendo tanto viscosidades altas como bajas), glucomanano, liquenano (preferentemente de musgo islandés), manano (preferentemente de nueces de tagua), paquimano, ramnogalacturonano, goma arábica, agar, alginatos, carragenina, quitosano, clavano, ácido hialurónico, heparina, inulina, celodextrinas, celulosa, derivados de celulosa y mezclas de los mismos.

50 Adyuvantes de deposición sustantivos para algodón no hidrolizables preferidos incluyen polisacáridos no hidrolizables. El polisacárido tiene preferentemente un esqueleto ligado en β -1,4.

Preferentemente, el polisacárido es una celulosa, un derivado de celulosa u otro polisacárido ligado en β -1,4 que tiene una

afinidad por celulosa, tal como polimanano, poliglucano, poliglucomanano, polixiloglucano y poligalactomanano o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, el polisacárido está seleccionado del grupo que consiste en polixiloglucano y poligalactomanano. Lo más preferentemente, el adyuvante de deposición es goma de semilla de algarrobo, xiloglucano, goma guar o mezclas de los mismos.

- 5 Adyuvantes de deposición sustantivos para algodón hidrolizables preferidos incluyen polisacáridos hidrolizables. Éstos comprenden un polisacárido que se ha modificado para hacerlo más soluble en agua por medio de un grupo covalentemente unido al polisacárido por medio de enlace hidrolizable. Grupos preferidos pueden seleccionarse independientemente, por ejemplo, de uno o más de grupos acetato, propanoato, trifluoroacetato, 2-(2-hidroxi-1-oxopropoxi)propanoato, lactato, glicolato, piruvato, crotonato, isovalerato, cinamato, formiato, salicilato, carbamato, metilcarbamato, benzoato, gluconato, metanosulfonato, tolueno, sulfonato, y grupos de hemiéster de ácidos fumárico, malónico, itacónico, oxálico, maleico, succínico, tartárico, aspártico, glutámico y málico.
- 10

Entre tales adyuvantes de deposición hidrolizables se prefiere el monoacetato de celulosa.

- 15 Adyuvantes de deposición sustantivos para poliéster adecuados y preferidos incluyen polímeros que contienen ftalato, más preferentemente un polímero que tiene uno o más componentes hidrófilos no iónicos que comprenden segmentos de oxietileno, polioxietileno, oxipropileno o polioxipropileno, y uno o más componentes hidrófobos que comprenden segmentos de tereftalato. Normalmente, los segmentos de oxialquilenos de estos adyuvantes de deposición tendrán un grado de polimerización de 1 a aproximadamente 400, aunque pueden usarse mayores niveles, preferentemente de 100 a aproximadamente 350, más preferentemente de 200 a aproximadamente 300.

- 20 Un tipo de adyuvante de deposición preferido es un copolímero que tiene bloques aleatorios de tereftalato de etileno y poli(tereftalato de óxido de etileno).

- Otro adyuvante de deposición polimérico preferido es poliéster con unidades de repetición de unidades de tereftalato de etileno que contienen 10-15 % en peso de unidades de tereftalato de etileno junto con 90-80 % en peso de unidades de poli(tereftalato de oxietileno), derivadas de un polietilenglicol de peso molecular promedio 0,2 kD-40 kD. Ejemplos de esta clase de polímero incluyen el material comercialmente disponible ZELCON 5126 (de DuPont) y MILEASE T (de ICI). Ejemplos de polímeros relacionados pueden encontrarse en el documento US 4702857.
- 25

- Otro adyuvante de deposición polimérico preferido es un producto sulfonado de un oligómero de éster sustancialmente lineal que comprende un esqueleto de éster oligomérico de unidades de repetición de tereftaloilo y oxialquilenoxi y restos terminales covalentemente unidos al esqueleto. Estos agentes de eliminación de la suciedad se describen completamente en el documento US 4968451. Otros agentes de eliminación de la suciedad poliméricos adecuados incluyen los poliésteres de tereftalato del documento US 4711730, los ésteres oligoméricos tapados en los extremos aniónicos del documento US 4721580 y los compuestos oligoméricos de poliéster de bloques del documento US 4702857.
- 30

Adyuvantes de deposición poliméricos preferidos también incluyen los agentes de eliminación de la suciedad del documento US 4877896 que desvela ésteres de tereftalato tapados en los extremos aniónicos, especialmente sulfoarolilo.

- 35 Todavía otro adyuvante de deposición preferido es un oligómero con unidades de repetición de unidades de tereftaloilo, unidades de sulfoisotereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno. Las unidades de repetición forman el esqueleto del oligómero y terminan preferentemente con tapas terminales de isetonato modificadas. Un adyuvante de deposición particularmente preferido de este tipo comprende aproximadamente una unidad de sulfoisotereftaloilo, 5 unidades de tereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno en una relación de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 1,8, y dos unidades de tapa final de 2-(2-hidroxi-1-oxo)etanosulfonato de sodio. Dicho agente de eliminación de la suciedad también comprende de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 20 % en peso del oligómero, de un estabilizador reductor de unidades cristalinas, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en sulfonato de xileno, sulfonato de cumeno, sulfonato de tolueno y mezclas de los mismos.
- 40

- El adyuvante de deposición puede ser lineal o ramificado. El peso molecular preferido del adyuvante de deposición polimérico está en el intervalo de aproximadamente 5 kD a aproximadamente 500 kD, preferentemente 10 kD-500 kD, más preferentemente 20 kD-300 kD.
- 45

Preferentemente, el polímero adyuvante de deposición está presente a niveles de forma que la relación polímero:sólidos de partícula esté en el intervalo 1:500-3:1, preferentemente 1:200-1:3.

Procedimientos de preparación

- 50 La polimerización se produce en al menos dos fases. En una fase temprana de estas fases se forma una envuelta por una polimerización por crecimiento en etapas. Este envuelta encierra y contiene los reactivos para la reacción de crecimiento en cadena que se producen en una fase posterior.

La separación temporal de estas fases se lleva a cabo por control de los reactivos presentes y las condiciones de reacción.

Normalmente, al menos uno de los componentes de la reacción de formación de la envuelta es retenido de la mezcla de reacción inicial y se añade gradualmente para controlar el progreso de la reacción en la primera fase.

5 Ventajosamente, la primera fase de la reacción se realiza en condiciones en las que se inhibe la reacción de crecimiento en cadena. Estas condiciones incluyen una temperatura suficientemente baja (para una reacción térmicamente activada) o condiciones de luz suficientemente baja (para una reacción fotoactivada).

Una vez la reacción de formación de la envuelta ha avanzado suficientemente, las condiciones se modifican (por ejemplo, elevando la temperatura o exponiendo la mezcla de reacción a la luz) para hacer que empiece la reacción para formar la región interna.

10 El procedimiento preferido es uno en el que se forma una emulsión que comprende los componentes del polímero de crecimiento en cadena en una fase dispersa no acuosa y los componentes del polímero de crecimiento en etapas están en la interfase entre la fase dispersa y la fase acuosa continua.

Normalmente, la fase acuosa comprende un agente emulsionante y uno de los co-monómeros para el polímero de crecimiento en etapas. También puede contener cualquier agente de reticulación de diol, alcohol o amina.

15 La fase dispersa comprende el monómero de crecimiento en cadena, el iniciador, cualquier agente de reticulación de isocianato o de vinilo, el otro co-monómero para el polímero de crecimiento en etapas y cualquier agente beneficioso opcional.

El agente beneficioso puede estar presente en la mezcla de reacción a un nivel para dar los niveles de agente beneficioso en las partículas resultantes a los niveles desvelados anteriormente, aunque también es posible formar partículas "vacías" y posteriormente exponerlas a un agente beneficioso que pueda adsorberse en la región interna.

20 Los materiales de modificación superficial se añaden generalmente a la fase acuosa hacia el final del procedimiento, en el que, por ejemplo, adicionalmente puede(n) añadirse monómero(s) para formar adicionalmente material de envuelta y unir materiales adicionales al exterior de la partícula.

Agentes emulsionantes

25 Muchos agentes emulsionantes son conocidos para su uso en polimerización por emulsión. Agentes emulsionantes adecuados para su uso en el procedimiento de polimerización pueden comprender, pero no se limitan a, tensioactivos no iónicos tales como polivinilpirrolidona (PVP), monolaurato de polietilenglicolsorbitano (Tween 20), monopalmitato de polietilenglicolsorbitano (Tween 40), monooleato de polietilenglicolsorbitano (Tween 80), poli(alcohol vinílico) (PVA) y poli(etoxi)nonilfenol, copolímero de etileno-anhídrido maleico (EMA), Easy-Sperse™ (de ISP Technologies Inc.), tensioactivos iónicos tales como sales parcialmente neutralizadas de ácidos poliacrílicos tales como poli(acrilato de sodio o potasio o polimetacrilato de sodio o potasio. Brij™ -35, Hypermer™ A 60, o lignosulfato de sodio, y mezclas de los mismos.

30 Los emulsionantes también pueden incluir, pero no se limitan a, copolímero de ácido acrílico-acrilato de alquilo, poli(ácido acrílico), ésteres grasos de polioxialquileensorbitano, polialquileno-co-carboxianhídridos, polialquileno-co-anhídridos maleicos, poli(metil vinil éter-co-anhídrido maleico), poli(propileno-co-anhídrido maleico), poli(butadieno-co-anhídrido maleico) y poli(acetato de vinilo-co-anhídrido maleico), poli(alcoholes vinílicos), polialquilenglicoles, polioxialquilenglicoles y mezclas de los mismos.

35 Agentes emulsionantes preferidos son etoxilatos de alcoholes grasos (particularmente de la clase Brij™), sales de éter sulfatos (incluyendo SLES), sulfonatos y sulfatos de alquilo y alcarilo (que incluyen LAS y SDS) y sales cuaternarias catiónicas (que incluyen CTAC y CTAB).

40 Es particularmente preferido que el agente emulsionante comprenda un tensioactivo no iónico. Se cree que esto produce una partícula que se deposita mejor sobre la tela que una producida únicamente con un emulsionante de tensioactivo aniónico, ya que la tela se vuelve aniónica durante un lavado. También se prefiere que el tensioactivo no iónico sea hidrófilo, de manera que se promueva la formación de una mini-emulsión estable. Los etoxilatos de alcohol con más de diez moles de etoxilación, por ejemplo, Synperonic A20 (C1320EO), dan buenos resultados. Los datos de DLS para muestras muestran que, a medida que aumenta el nivel de tensioactivo, el tamaño de partícula se vuelve más pequeño, que también es ventajoso. Preferentemente, la relación de emulsionante no iónico con respecto a aniónico debe ser superior a 1:1 (es decir, no iónico está presente en exceso) y el nivel de tensioactivo total debe ser >3 % en peso de la mezcla de polimerización.

Co-tensioactivo:

50 Normalmente, un co-tensioactivo estará presente en la fase dispersa y en la partícula resultante. Co-tensioactivos adecuados para su uso en la presente invención incluyen hexadecano, alcohol cetílico, peróxido de lauroilo, n-dodecilmercaptano, metacrilato de dodecilo, metacrilato de estearilo, poliestireno, polideceno, aceites minerales, miristato

de isopropilo, benzoato de alquilo C₁₃-C₁₅ y polimetacrilato de metilo.

Los co-tensioactivos preferidos comprenden hexadecano, polideceno y miristato de isopropilo.

Como un % en peso de la fase aceitosa como un total, el co-tensioactivo es normalmente 0-20 %, preferentemente 1-15 %, más preferiblemente 2-12,5 %.

5 Catalizador

Catalizador opcional puede estar presente en la fase dispersa de la emulsión. Esto minimiza ventajosamente la hidrólisis de isocianato en amina primaria, que puede reaccionar con isocianato adicional para formar poliurea. Esta reacción no deseada puede producir un exceso de diol que queda al final del procedimiento que puede conducir potencialmente a la formación de mal olor e interferir con reacciones de reticulación.

- 10 Los catalizadores adecuados pueden comprender compuestos de amino u organometálicos tales como N,N'-dimetilaminoetanol, N,N'-dimetilciclohexilamina, éter bis-(2-dimetilaminoetilico), N,N'-dimetilacetilamina, diaminobiciclooctano, octoato estannoso y dilaurato de dibutilestaño, 1,3-bis(dimetilamino)butano, pentametildietilentriamina y mezclas de los mismos.

El nivel de catalizador es normalmente 0,1-2 % con respecto al monómero de crecimiento en cadena.

15 Condiciones de polimerización

Como se hace notar anteriormente, la polimerización se produce normalmente en al menos dos fases. En la fase temprana, la envuelta se forma preferentemente por una reacción que, en realizaciones preferidas, se produce a menos de aproximadamente 60 Celsius, normalmente 15-55 Celsius. En la fase posterior, la región interna se polimeriza a una temperatura preferida superior a aproximadamente 70 Celsius, normalmente 70-95 Celsius.

- 20 Ambas reacciones se dejan avanzar durante tiempo suficientemente largo para que la polimerización se complete esencialmente, siendo 1-3 horas típico para cada etapa.

El adyuvante de deposición se añade al final de la fase tardía (preferentemente después de enfriarse), cuando, por ejemplo, más material de formación de envuelta (por ejemplo, más isocianato y co-monómero) también se añade para unir el adyuvante de deposición a la superficie externa de la partícula por formación de más material de envuelta que atrapa una porción del adyuvante de deposición y conduce a una partícula "pilosa" en la que el "pelo" comprende el adyuvante de deposición.

- 25

Para partículas simples de núcleo-envuelta, el agente beneficioso que excluye el núcleo es inferior a o igual al 80 % en peso de masa, y la envuelta generalmente del 20 % en peso o mayor de la masa de la partícula.

- 30 Preferentemente, la etapa de polimerización en emulsión es una llamada polimerización en "mini-emulsión", realizada con un tamaño de gotita de fase dispersa inferior a un micrómetro. Pueden obtenerse emulsiones suficientemente finas por una gama de procedimientos que incluyen sonicación, y/o mediante mezcladoras dinámicas de alto cizallamiento o mezcladoras estáticas. Los productos de mini-emulsión tienen excelentes propiedades de suspensión.

Secuestrante de formaldehído:

- 35 Las composiciones que incluyen las partículas de la presente invención pueden comprender (si se requiere) un secuestrante de formaldehído. Los secuestrantes de formaldehído desvelados en el documento EP 1797947 pueden usarse en realizaciones de la invención. Alternativamente, un secuestrante de formaldehído puede añadirse al final de la polimerización a la fase acuosa de la mezcla de reacción.

- 40 Los secuestrantes de formaldehído de la presente invención están seleccionados preferentemente de compuestos de beta-dicarbonilo, materiales de mono- o di-amida, aminas y otros materiales que pueden reaccionar con formaldehído y eliminarlo.

Compuestos de beta-dicarbonilo adecuados de la presente tienen un hidrógeno ácido que da lugar a un ataque nucleófilo sobre el formaldehído.

- 45 Compuestos de beta-dicarbonilo preferidos son acetoacetamida (BKB (disponible en el mercado de Eastman)), acetoacetato de etilo (EAA (disponible en el mercado de Eastman)), N,N-dimetilacetamida (DMAA (disponible en el mercado de Eastman)), acetoacetona, 1,3-acetonadicarboxilato de dimetilo, ácido 1,3-acetonadicarboxílico, ácido malónico, resorcinol, 1,3-ciclohexadiona, ácido barbitúrico, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona (dimedona), 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrum), ácido salicílico, acetoacetato de metilo (MAA (disponible en el mercado de Eastman)), 2-

metilacetato de etilo, 3-metil-acetoacetona, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, ácido 1,3-dimetilbarbitúrico, resorcinol, floroglucinol, orcinol, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 3,5-dihidroxibenzoico y malonamida. Otros secuestrantes de beta-dicarbonilo adecuados se enumeran en los documentos U.S. 5.194.674 y 5.446.195, además de en Tomasino y col., Textile Chemist and Colorist, vol. 16, nº 12 (1984).

5 También pueden usarse mono o di-amidas como secuestrantes de formaldehído eficaces.

Ejemplos de los secuestrantes de mono- y di-amida eficaces preferidos son urea, etilenurea, propilenurea, caprolactama, glicourilo, hidantoína, 2-oxazolidinona, 2-pirrolidinona, uracilo, ácido barbitúrico, timina, ácido úrico, alantoína, poliamidas, 4,5-dihidroxietilenurea, monometilol-4-hidroxi-4-metoxi-5,5-dimetil-propilurea, 2-hidroxietililenurea de nailon (SR-511; SR-512 (Sartomer)), 2-hidroxietilurea (Hydrovance (National Starch)), L-citrulina, biotina, N-metilurea, N-etilurea, N-butilurea, N-fenilurea, 4,5-dimetoxietilenurea y succinimida.

Otra clase de compuestos que son secuestrantes de formaldehído eficaces son aminas que forman iminas mediante reacción con formaldehído.

Aminas preferidas incluyen poli(vinilamina) (Lupamin™ (BASF)), arginina, lisina, asparaginas, prolina, triptófano, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP); proteínas tales como caseína, gelatina, colágeno, proteína del suero de la leche, proteína de soja y albúmina; melamina, benzoguanamina, ácido 4-aminobenzoico (PABA), ácido 3-aminobenzoico, ácido 2-aminobenzoico (ácido antranílico), 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol, creatina, ácido 4-aminosalicílico, ácido 5-aminosalicílico, antranilato de metilo, HCl de metoxilamina, antranilamida, 4-aminobenzamida, p-toluidina, p-anisidina, ácido sulfanílico, sulfanilamida, 4-aminobenzoato de metilo, 4-aminobenzoato de etilo (benzocaína), 4-aminobenzoato de beta-dietilaminoetilo (procaína), 4-aminobenzamida, ácido 3,5-diaminobenzoico y 2,4-diaminofenol.

20 Otras aminas como se desvela en los títulos de EE.UU. en tramitación junto con la presente para la solicitud de patente número 11/123.898 y U.S. 6.261.483, y en Tomasino y col., Textile Chemist and Colorist, vol. 16, nº 12 (1984).

Se conocen otros secuestrantes de formaldehído, por ejemplo, hidracinas tales como 2,4-dinitrophenilhidracina reaccionan con formaldehído para dar hidrazonas. La reacción es dependiente del pH y reversible. Otras aminas preferidas pueden seleccionarse de una lista no limitante de 1,2-fenilendiamina, 1,3-fenilendiamina y 1,4-fenilendiamina.

25 Además, también pueden usarse aminas aromáticas, triaminas y poliamina alifática. Ejemplos de estas aminas pueden incluir, pero no se limitan a, anilina, hexametilendiamina, bis-hexametilentriamina, trietil-aminatriamina, poli(óxido de propileno)triamina y poli(propilenglicol)diaminas.

Los secuestrantes de formaldehído del documento WO 2007/091223 también pueden usarse en realizaciones de la invención. Estos son bisulfito de sodio, urea, cisteína, cisteamina, lisina, glicina, serina, carnosina, histidina, glutatión, ácido 3,4-diaminobenzoico, alantoína, glicourilo, ácido antranílico, antranilato de metilo, 4-aminobenzoato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetamida, malonamida, ácido ascórbico, dímero de 1,3-dihidroxiacetona, biuret, oxamida, benzoguanamina, ácido piroglutámico, pirogalol, galato de metilo, galato de etilo, galato de propilo, trietanolamina, succinamida, tiabendazol, benzotriazol, triazol, indolina, ácido sulfanílico, oxamida, sorbitol, glucosa, celulosa, poli(alcohol vinílico), poli(vinilamina), hexanodiol, etilendiamina-N,N'-bis-acetoacetamida, N-(2-etilhexil)acetoacetamida, N-(3-fenilpropil)acetoacetamida, lilial, helional, melonal, triplal, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona, 2,4-dimetil-3-ciclohexenocarboxaldehído, 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona, 2-pentanona, dibutilamina, trietilentetramina, bencilamina, hidroxicitronelol, ciclohexanona, 2-butanona, pentanodiona, ácido dehidroacético, quitosano y/o mezclas de los mismos.

Secuestrantes particularmente preferidos comprenden al menos uno de urea, etilenurea, etilacetamida, acetoacetamida y mezclas de los mismos. Los secuestrantes más preferidos están seleccionados del grupo que consiste en urea, etilenurea, etil-acetamida, acetoacetamida y mezclas de los mismos.

Realizaciones particularmente preferidas:

La invención subsiste lo más preferentemente a base de una partícula que tiene un diámetro promedio inferior a 50 micrómetros que comprende:

- a) al menos una envuelta de poliuretano;
- 45 b) interior a dicha envuelta, un núcleo sólido formado por polimerización por crecimiento en cadena de especies etilénicamente insaturadas, preferentemente que comprende acrilatos y/o metacrilatos;
- c) un adyuvante de deposición de poli-sacáridos exterior a la envuelta; y
- d) una fragancia absorbida en el núcleo.

Partículas especialmente preferidas tienen un tamaño de partícula de 50-500 nm. Como se describirá en más detalle más

adelante, las partículas encuentran aplicación particularmente ventajosa en composiciones que están previstas para el tratamiento de la superficie de la piel, cabello o ropa para lavar en las que el adyuvante de deposición está seleccionado de forma que sea substantivo para la superficie que está tratándose.

Uso en productos

5 Las composiciones de producto final de la invención pueden estar en cualquier forma física, por ejemplo, un sólido tal como un polvo o gránulos, un comprimido, una barra sólida, una pasta, gel o líquido, especialmente un líquido basado en acuoso.

Las partículas de la invención pueden incorporarse ventajosamente en composiciones que contienen tensioactivo y, en particular, para lavar la ropa y de cuidado personal. Las partículas se incluyen normalmente en dichas composiciones a niveles del 0,001 % al 10 %, preferentemente del 0,005 % al 7,55 %, lo más preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso de la composición total.

Para aplicaciones para lavar la ropa, un principio activo en las composiciones es preferentemente un agente tensioactivo o un agente acondicionador de telas. Puede incluirse más de un principio activo. Para algunas aplicaciones puede usarse una mezcla de principios activos.

15 Las composiciones formuladas que comprenden las partículas de la invención pueden contener un compuesto de superficie activa (tensioactivo) que puede elegirse de compuestos tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y de ión bipolar de jabón y no jabón y mezclas de los mismos. Muchos compuestos tensioactivos adecuados están disponibles y se describen completamente en la bibliografía, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", Volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch. Los compuestos tensioactivos preferidos que pueden usarse son jabones y compuestos aniónicos y no iónicos de no jabón sintéticos.

20 Las composiciones de la invención pueden contener sulfonato de alquil lineal-benceno, particularmente sulfonatos de alquil lineal-benceno, que tienen una longitud de cadena de alquilo de C8 a C15. Se prefiere si el nivel de sulfonato de alquil lineal-benceno es del 0 % en peso al 30 % en peso, más preferentemente del 1 % en peso al 25 % en peso, lo más preferentemente del 2 % en peso al 15 % en peso, en peso de la composición total.

25 Las composiciones pueden contener otros tensioactivos aniónicos en cantidades adicionales a los porcentajes citados anteriormente. Los tensioactivos aniónicos adecuados son muy conocidos para aquellos expertos en la materia. Ejemplos incluyen sulfatos de alquilo primario y secundario, particularmente sulfatos de alquilo C8 a C15 primario; éter sulfatos de alquilo; sulfonatos de olefina; sulfonatos de alquixileno; sulfosuccinatos de dialquilo; y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos. Generalmente se prefieren sales de sodio.

30 Las composiciones también pueden contener tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos que pueden usarse incluyen los etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente los alcoholes alifáticos C8 a C20 etoxilados con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C10 a C15 etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

35 Se prefiere si el nivel de tensioactivo no iónico es del 0 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 1 % en peso al 25 % en peso, lo más preferentemente del 2 % en peso al 15 % en peso, en peso de una composición completamente formulada que comprende las partículas de la invención.

40 Puede usarse cualquier agente de acondicionamiento de telas convencionales. Los agentes de acondicionamiento pueden ser catiónicos o no iónicos. Si el compuesto de acondicionamiento de telas va a emplearse en una composición de detergente de lavado principal, el compuesto normalmente será no iónico. Para su uso en la fase de aclarado normalmente serán catiónicos. Por ejemplo, pueden usarse en cantidades del 0,5 % al 35 %, preferentemente del 1 % al 30 %, más preferentemente del 3 % al 25 % en peso, de una composición completamente formulada que comprende las partículas de la invención.

45 Compuestos suavizantes de telas catiónicos adecuados son materiales de amonio cuaternario sustancialmente insolubles en agua que comprenden una única cadena larga de alquilo o alquenilo que tiene una longitud de cadena promedio superior a o igual C20 o, más preferentemente, compuestos que comprenden un grupo de cabeza polar y dos cadenas de alquilo o alquenilo que tienen una longitud de cadena promedio superior a o igual a C14. Preferentemente, los compuestos suavizantes de telas tienen dos cadenas de alquilo o alquenilo de cadena larga cada una de las cuales tiene una longitud de cadena promedio superior a o igual a C16. Lo más preferentemente, al menos el 50 % de los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga tienen una longitud de cadena de C18 o superior. Se prefiere si los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga del compuesto suavizante de telas son predominantemente lineales.

50 Compuestos de amonio cuaternario que tienen dos grupos alifáticos de cadena larga, por ejemplo, cloruro de diestearildimetilamonio y cloruro de di(alquil de sebo endurecido)dimetilamonio, se usan ampliamente en composiciones

acondicionadoras del aclarado comercialmente disponibles. Otros ejemplos de estos compuestos catiónicos van a encontrarse en "Surfactants Science Series" volumen 34 ed. Richmond 1990, volumen 37 ed. Rubingh 1991 y volumen 53 eds. Cross y Singer 1994, Marcel Dekker Inc. New York".

5 Los compuestos suavizantes de tela son preferentemente compuestos que proporcionan excelente suavizado, y se caracterizan por una temperatura de transición de $L\beta$ a $L\alpha$ que funde la cadena superior a 25 Celsius, preferentemente superior a 35 Celsius, lo más preferentemente superior a 45 Celsius. Esta transición de $L\beta$ a $L\alpha$ puede medirse por calorimetría diferencial de barrido como se define en "Handbook of Lipid Bilayers", D Marsh, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990 (páginas 137 y 337).

10 Los compuestos suavizantes de telas sustancialmente insolubles en agua se definen como compuestos suavizantes de telas que tienen una solubilidad inferior al 1×10^{-3} % en peso en agua desmineralizada a 20 Celsius. Preferentemente, los compuestos suavizantes de tela tienen una solubilidad inferior al 1×10^{-4} % en peso, más preferentemente de inferior al 1×10^{-8} al 1×10^{-6} % en peso.

15 Especialmente se prefieren compuestos suavizantes de telas catiónicos que son materiales de amonio cuaternario insolubles en agua que tienen dos grupos alquilo o alquenilo C12-22 conectados a la molécula mediante al menos un enlace éster, preferentemente dos enlaces éster. El cloruro de di(sebo-oxiloxietil)dimetilamonio y/o su análogo de sebo endurecido es un compuesto especialmente preferido de esta clase.

20 Un segundo tipo preferido comprende aquellos derivados de trietanolamina (denominados en lo sucesivo 'compuestos de amonio cuaternario de TEA') como se describen en, por ejemplo, el documento US 3915867. Materiales adecuados son, por ejemplo, di-éster de sebo de N-metil-N,N-trietanolamina o cloruro de amonio cuaternario de di-éster de sebo endurecido o metosulfato. Ejemplos de compuestos de amonio cuaternario de TEA comercialmente disponibles incluyen Rewoquat WE18 y Rewoquat WE20, ambos parcialmente insaturados (antes WITCO), Tetranyl AOT-1, completamente saturado (antes KAO) y Stepantex VP 85, completamente saturado (antes Stepan).

Es ventajoso si el material de amonio cuaternario es biológicamente biodegradable.

25 También es posible incluir ciertos tensioactivos catiónicos de mono-alquilo que puedan usarse en las composiciones de lavado principal para telas. Los tensioactivos catiónicos que pueden usarse incluyen sales de amonio cuaternario de la fórmula general $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ en la que los grupos R son cadenas de hidrocarburo largas o cortas, normalmente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilado, y X es un contraión (por ejemplo, compuestos en los que R1 es un grupo alquilo C8-C22, preferentemente un grupo alquilo C8-C10 o C12-C14, R2 es un grupo metilo y R3 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos metilo o hidroxietilo); y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina).

30 La elección del compuesto de superficie activa (tensioactivo), y la cantidad presente, dependerán del uso previsto de la composición de detergente. En composiciones de lavado de telas, sistemas tensioactivos diferentes pueden elegirse, como es muy conocido para el formulador experto, para productos para lavado a mano y para productos previstos para su uso en diferentes tipos de lavadora.

35 La cantidad total de tensioactivo presente también dependerá del uso final previsto y puede, en productos completamente formulados, ser de hasta el 60 % en peso, por ejemplo, en una composición para lavar telas a mano. En composiciones para lavar a máquina las telas, una cantidad del 5 al 40 % en peso es generalmente apropiada. Normalmente, las composiciones comprenderán al menos el 2 % en peso de tensioactivo, por ejemplo, 2-60 %, preferentemente 15-40 %, lo más preferentemente 25-35 % en peso.

40 Composiciones de detergente adecuadas para su uso en la mayoría de las lavadoras de telas automáticas generalmente contienen tensioactivo de no jabón aniónico o tensioactivo no iónico, o combinaciones de los dos en cualquier relación adecuada, opcionalmente junto con jabón. Las composiciones, cuando se usan como composiciones de lavado de telas del lavado principal, generalmente también contendrán uno o más coadyuvantes de detergencia. La cantidad total de coadyuvante de detergencia en composiciones normalmente oscilará del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, en peso de la composición.

45 Los coadyuvantes inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonato sódico, si se desea en combinación con una semilla de cristalización para carbonato cálcico, como se desvela en el documento GB 1 437 950 (Unilever); aluminosilicatos cristalinos y amorfos, por ejemplo, zeolitas como se desvela en el documento GB 1 473 201 (Henkel), aluminosilicatos amorfos como se desvela en el documento GB 1 473 202 (Henkel) y aluminosilicatos cristalinos/amorfos mixtos como se desvela en el documento GB 1 470 250 (Procter & Gamble); y silicatos en capas como se desvela en el documento EP 164 514B (Hoechst). Los coadyuvantes de fosfato inorgánicos, por ejemplo, ortofosfato, pirofosfato y tripolifosfato de sodio, también son adecuados para su uso con la presente invención.

Las composiciones de la invención contienen preferentemente un coadyuvante de aluminosilicato de metal alcalino, preferentemente de sodio. Los aluminosilicatos de sodio pueden incorporarse generalmente en las formulaciones de

producto final en cantidades del 10 al 70 % en peso (base anhidra), preferentemente del 25 al 50 % en peso.

El aluminosilicato de metal alcalino puede ser tanto cristalino como amorfo o mezclas de los mismos, que tienen la fórmula general: $0,8 \text{ } 1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8 \text{ } 6 \text{ SiO}_2$.

5 Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio iónico de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5 unidades de $3,5 \text{ SiO}_2$ (en la fórmula anterior). Tanto los materiales amorfos como cristalinos pueden prepararse fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se ha descrito ampliamente en la bibliografía. Coadyuvantes de detergencia de intercambio iónico de aluminosilicato de sodio cristalino adecuados se describen, por ejemplo, en el documento GB 1 429 143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas A y X comercialmente disponibles conocidas, y mezclas de las mismas.

10 La zeolita puede ser la zeolita 4A comercialmente disponible ahora ampliamente usada en polvos de detergente para lavar la ropa. Sin embargo, según una realización preferida de la invención, el coadyuvante de zeolita incorporado en las composiciones de la invención es zeolita de aluminio máxima P (zeolita MAP) como se describe y reivindica en el documento EP 384 070A (Unilever). La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo de zeolita P que tiene una relación en peso de silicio con respecto a aluminio que no supera 1,33, preferentemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,33, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,20.

Especialmente se prefiere zeolita MAP que tiene una relación en peso de silicio con respecto a aluminio que no supera 1,07, más preferentemente aproximadamente 1,00. La capacidad de unión a calcio de la zeolita MAP es generalmente al menos 150 mg de CaO por g de material anhidro.

20 Los coadyuvantes orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliacrilatos, copolímeros de acrílico/maleico y fosfinatos acrílicos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y tri-succinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, malonatos y succinatos de alquilo y alqueno; y sales de ácidos grasos sulfonados. Esta lista no pretende ser exhaustiva.

25 Coadyuvantes orgánicos especialmente preferidos son citratos, adecuadamente usados en composiciones completamente formuladas en cantidades del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, adecuadamente usados en cantidades del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso.

30 Coadyuvantes, tantos inorgánicos como orgánicos, se presentan preferentemente en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal de sodio.

Las composiciones que comprenden partículas según la invención pueden también contener adecuadamente un sistema de blanqueamiento. Las composiciones de lavado de telas pueden contener deseablemente compuestos blanqueantes de peroxi, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, que pueden dar peróxido de hidrógeno en disolución acuosa.

35 Los compuestos blanqueantes de peroxi adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea y persales inorgánicas tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metal alcalino. Las persales inorgánicas preferidas son perborato de sodio monohidratado y tetrahidratado, y percarbonato de sodio.

40 Especialmente se prefiere percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector contra la desestabilización por humedad. El percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector que comprende metaborato de sodio y silicato de sodio se desvela en el documento GB 2 123 044B (Kao).

45 El compuesto blanqueante de peroxi está adecuadamente presente en un producto completamente formulado en una cantidad del 0,1 al 35 % en peso, preferentemente del 0,5 al 25 % en peso. El compuesto blanqueante de peroxi puede usarse conjuntamente con un activador del blanqueo (precursor del blanqueo) para mejorar la acción blanqueante a bajas temperaturas de lavado. El precursor del blanqueo está adecuadamente presente en una cantidad del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso.

50 Precursores del blanqueo preferidos son precursores de ácido peroxicarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido pernoanoico. Precursores del blanqueo especialmente preferidos adecuados para su uso en la presente invención son N,N,N',N'-tetracetiletildiamina (TAED) y nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (SNOBS). También son de interés los precursores del blanqueo de amonio y fosfonio cuaternario novedosos desvelados en los documentos US 4 751 015 y US 4 818 426 (Lever Brothers Company) y EP 402 971A (Unilever), y los precursores del blanqueo catiónicos desvelados en los documentos EP 284 292A y EP 303 520A (Kao).

El sistema de blanqueo puede estar tanto complementado con como sustituirse con un peroxiácido. Ejemplos de tales

perácidos pueden encontrarse en los documentos US 4 686 063 y US 5 397 501 (Unilever). Un ejemplo preferido es la clase imidoperoxocarboxílica de perácidos descritas en los documentos EP A 325 288, EP A 349 940, DE 382 3172 y EP 325 289. Un ejemplo particularmente preferido es ácido ftalimidoperoxicaiproico (PAP). Tales perácidos están adecuadamente presentes al 0,1-12 % en peso, preferentemente al 0,5-10 % en peso.

5 Un estabilizador del blanqueo (secuestrante de metal de transición) también puede estar presente en productos completamente formulados. Estabilizadores del blanqueo adecuados incluyen tetraacetato de etilendiamina (EDTA), los polifosfonatos tales como Dequest (marca registrada) y estabilizadores de no fosfato tales como EDDS (ácido etilendiaminadisuccínico). Estos estabilizadores del blanqueo también son útiles para la eliminación de manchas, especialmente en productos finales que contienen bajos niveles de especies blanqueantes o especies no blanqueantes.

10 Un sistema de blanqueo especialmente preferido comprende un compuesto de blanqueo de peroxi (preferentemente percarbonato de sodio opcionalmente junto con un activador del blanqueo) y un catalizador del blanqueo de metal de transición como se describe y reivindica en los documentos EP 458 397A, EP 458 398A y EP 509 787A (Unilever).

Ventajosamente, en las composiciones de la invención pueden emplearse agentes beneficiosos, particularmente componentes de perfume, que son sensibles a blanqueos como la encapsulación de, por ejemplo, el componente de perfume dentro de las partículas proporcionará algún grado de protección al componente de perfume u otro agente beneficioso.

Las composiciones completamente formuladas también pueden contener una o más enzimas.

Enzimas adecuadas incluyen las proteasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidasas y lipasas útiles para incorporación en composiciones de detergente. Enzimas proteolíticas preferidas (proteasas) son materiales de proteína catalíticamente activos que degradan o alteran tipos de proteínas de manchas cuando están presentes como en manchas de tela en una reacción de hidrólisis. Pueden ser de cualquier origen adecuado, tal como origen vegetal, animal, bacteriano o de levadura.

Las enzimas proteolíticas o proteasas de diversas cualidades y orígenes y que tienen actividad en diversos intervalos de pH de 4-12 están disponibles y pueden usarse en la presente invención. Ejemplos de enzimas proteolíticas adecuadas son las subtilisinas que se obtienen de cepas particulares de *B. subtilis*, *B. licheniformis* tales como las subtilisinas comercialmente disponibles Maxatase (marca registrada), como se suministra por Genencor International N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (marca registrada), como se suministra por Novozymes Industri A/S, Copenhague, Dinamarca.

Es particularmente adecuada una proteasa obtenida de una cepa de *Bacillus* que tiene máxima actividad durante todo el intervalo de pH de 8-12, estando comercialmente disponible, por ejemplo, de Novozymes Industri A/S bajo los nombres comerciales registrados Esperase (marca registrada) y Savinase (marca registrada). La preparación de estas enzimas y enzimas análogas se describe en el documento GB 1 243 785. Otras proteasas comerciales son Kazusase (marca registrada obtenible de Showa Denko de Japón), Optimase (marca registrada de Miles Kali Chemie, Hannover, Alemania Occidental) y Superase (marca registrada obtenible de Pfizer de EE.UU.).

Las enzimas de detergencia se emplean comúnmente en productos completamente formulados en forma granulada en cantidades de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3,0 % en peso de producto. Sin embargo, puede usarse cualquier forma física adecuada de enzima. Ventajosamente, en las composiciones de la invención pueden emplearse agentes beneficiosos, por ejemplo, componentes de perfume, que son sensibles a enzimas ya que la encapsulación del componente de perfume (u otro agente beneficioso) dentro de las partículas proporcionará algún grado de protección al componente de perfume (u otro agente beneficioso).

Las composiciones de la invención pueden contener metal alcalino, preferentemente carbonato sódico, con el fin de aumentar la detergencia y facilitar el procesamiento. El carbonato sódico puede estar adecuadamente presente en productos completamente formulados en cantidades que oscilan del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 2 al 40 % en peso. Sin embargo, las composiciones que contienen poco o ningún carbonato sódico también están dentro del alcance de la invención.

La composición de detergente completamente formulada cuando se diluye en el líquido de lavado (durante un ciclo de lavado típico) normalmente dará un pH del líquido de lavado de 7 a 10,5 para un detergente de lavado principal.

Las composiciones de detergente en partículas se preparan adecuadamente secando por pulverización una suspensión de componentes insensibles al calor compatibles y luego pulverizando sobre o dosificando posteriormente aquellos componentes inadecuados para procesar mediante la suspensión. El formulador de detergentes experto no tendrá dificultad en decidir qué componentes deben incluirse en la suspensión y cuáles no. Es particularmente útil añadir las partículas de perfume de la presente invención mediante dosificación posterior.

Las composiciones de detergente en partículas tienen preferentemente una densidad aparente de al menos 400 g/litro, más preferentemente al menos 500 g/litro. Composiciones especialmente preferidas tienen densidades aparentes de al menos

650 g/litro, más preferentemente al menos 700 g/litro.

Tales polvos pueden prepararse tanto por densificación después de la torre de polvo secado por pulverización como por procedimientos completamente sin torre tales como mezcla y granulación en seco; en ambos casos puede usarse ventajosamente una mezcladora/granuladora de alta velocidad. Los procedimientos que usan mezcladoras/granuladoras de alta velocidad se desvelan, por ejemplo, en los documentos EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 251A y EP 420 317A (Unilever).

Las composiciones de detergente líquido pueden prepararse mezclando los componentes esenciales y opcionales de las mismas en cualquier orden deseado para proporcionar composiciones que contienen componentes en las concentraciones requeridas. Las composiciones líquidas según la presente invención también pueden estar en forma compacta que significa que contendrán un menor nivel de agua en comparación con un detergente líquido convencional.

Como se hace notar anteriormente, las partículas de la presente invención son particularmente adecuadas para procesos para la fabricación de productos que caracterizan la "adición de variante tardía" de los agentes beneficiosos (particularmente de perfume).

Con el fin de que la presente invención pueda todavía entenderse adicionalmente y llevarse a la práctica se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplos

General

Agente beneficioso

Los perfumes tienden a ser mezclas complejas de moléculas. Con el fin de estos ejemplos se usó un perfume modelo simplificado y reproducible, a menos que se establezca de otro modo. El perfume modelo se fracciona en tres composiciones referentes a las notas alta, media y base.

Composición de perfume de nota alta:

Componente	Cas nº	% en peso	ClogP	pm	Masa/g
Valerato de melon	39255-32-8	20	2,411	153	144,21
Aldehído C8	124-13-0	20	2,765		128,21
Tetrahidrolinalol	78-69-3	20	3,241	220	158,28
Acetato de bencilo	140-11-4	20	1,604	214	150,17
Acetato de linalilo	115-95-7	20	3,114	220	196,29

Composición de perfume de nota media:

Componente	Cas nº	% en peso	ClogP	pm	Masa/g
OTBCA	88-41-5	35	3,112		198,30
Damascona, delta	57378-68-4	5	3,387	267	192,30
Aldehído C12	112-54-9	20	4,59	223	184,32
Acetato de verdilo	5413-60-5	20	1,766	175	192,25
Ionona beta	14901-07-6	20	3,355		192,30

Composición de perfume de nota base:

Componente	Cas nº	% en peso	ClogP	pm	Masa/g
------------	--------	-----------	-------	----	--------

Bangalol	28219-61-6	20	3,728		208,34
Iso-E-super (OTNE)	54464-57-2	20	4,138		234,38
Aldehído hexilcinámico	101-86-0	20	4,677		216,32
Ciclopentadecanolida	106-02-5	20	5,294	303	240,38
Acetato de feniletil-2-fenilo	102-20-5	20	3,624	324	240,30

Preparación de partículas

Se siguió un procedimiento general para todas las síntesis en mini-emulsión; un ejemplo típico es el siguiente.

1. Los siguientes se combinaron en un vial de 30 ml:

- 5 Poli(isocianato de fenilo) (3,86 g) - reticulante para la polimerización por crecimiento en etapas;
 isoforondiisocianato (8,05 g) - co-monómero para la polimerización por crecimiento en etapas;
 perfume de nota alta (3,2 g) - agente beneficioso;
 dilaurato de dibutilestano (0,088 g) - catalizador;
 hexadecano (1,23 g) - co-tensioactivo;
- 10 metacrilato de metilo (8,32 g) - monómero para la polimerización por crecimiento en cadena;
 2,2'-azobisisobutironitrilo (0,083 g) - iniciador de radicales libres para la polimerización por crecimiento en cadena;

2. Los siguientes se disolvieron en 67,1 g de agua y se enfriaron a menos de 10 °C:

- Dodecilsulfato de sodio (1,23 g) - emulsionante;
- 15 1,1,1-tris(hidroximetil)propano (1,52 g) - reticulante para el polímero de crecimiento en etapas;
 1,6-hexanodiol (4,28 g) - co-monómero para la polimerización por crecimiento en etapas;

3. Usando una sonda sónica, las dos fases obtenidas en (1) y (2) se mezclaron durante tres minutos mientras se enfriaban en un baño de hielo.

20 4. La disolución de mini-emulsión resultante de la etapa (3) se dispuso en un matraz redondo y se agitó a una temperatura externa de 55 °C y 200 rpm durante tres horas.

5. Después de tres horas la temperatura se aumentó a 85 °C y la reacción se agitó durante otras dos horas.

6. Después de cinco horas la reacción se enfrió y se decantó.

El recipiente de reacción y el agitador deben comprobarse para signos de coagulación y formación de arenilla. El contenido de sólidos final se determinó por análisis gravimétrico.

25 Procedimiento de injerto de adyuvante de deposición de algodón:

1. Preparar 1 % de LBG/xiloglucano disolviendo 1 g de poli(sacárido) en 99 g de agua hirviendo agitando con un homogeneizador a 12.000 rpm durante 2 minutos.
2. Pesar 100 g de 20 % de partículas de (mini)emulsión sólidas en el matraz redondo.
3. A éste añadir 20 g de disolución madre de poli(sacárido).
- 30 4. Unir un agitador superior y condensador y calentar a 80 °C.
5. Después de agitar la mezcla a 350 rpm durante 1 hora añadir ácido ascórbico (0,096 g en 1 ml de agua) y acrilato de metilo (1,01 g)
6. Dejar con agitación la mezcla durante 2 minutos antes de añadir disolución al 30 % de peróxido de hidrógeno

(0,275 g)

7. Después de 90 minutos añadir otra porción de ácido ascórbico (0,032 en 0,5 ml de agua) y 30 % de peróxido de hidrógeno (0,09 g)

8. Una vez se ha acabado la reacción (3-4 h) dejar que la reacción se enfríe, y transferirla a un frasco etiquetado.

5 Procedimiento de injerto de adyuvante de deposición de poliéster:

1. Preparar 1 % de PET-POET disolviendo 1 g polímero en 99 g de agua hirviendo agitando con un homogeneizador a 12.000 rpm durante 2 minutos.

2. Pesar 100 g de 20 % de partícula de (mini)emulsión sólida en el matraz redondo.

3. A éste añadir 20 g de disolución madre de poli(sacárido).

10 4. Unir un agitador superior y condensador y calentar a 80 °C durante 1 hora.

5. Enfriar la reacción de nuevo a 25 °C

6. Añadir gota a gota durante cinco minutos isoforondiisocianato (2,17 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,03 g) y agitar durante otros 55 minutos.

7. Añadir 1,6-hexanodiol (1,16 g) disuelto en agua (1,65 g) y calentar a 80 °C y agitar durante dos horas

15 8. Una vez se ha acabado la reacción (4-5 h) dejar que la reacción se enfríe, y transferirla a un frasco etiquetado.

Experimentos de lavado:

En los experimentos de lavado, la deposición de partículas se midió por turbidez del siguiente modo:

a) Preparación de disoluciones madre:

20 • Disolución madre de tensioactivo: (10 g/l de 50:50 de LAS:A7) se preparó disolviendo bencenosulfonato de alquilo lineal (9,09 g de LAS (55 % de activo)) y Synperonic A7 (5 g) en agua desionizada a un total de 1 litro.

• Disolución madre de tampón base: (0,1 M) se preparó disolviendo carbonato sódico (7,5465 g) e hidrogenocarbonato de sodio (2,4195 g) en agua desionizada a un total de 1 litro.

b) Preparación del líquido de lavado:

25 Disolución madre de tampón base (10 ml) y disolución madre de tensioactivo (10 ml) se añadieron a un recipiente de 500 ml Linitest y se añadieron 80 ml de agua desionizada para producir un líquido de lavado tamponado a pH 10,5 y que contiene 1 g/l de tensioactivo (50:50 de LAS:A7).

c) Lavado simulado:

30 0,04 g (400 ppm de líquido de lavado) de partículas de polímero: cápsulas sin modificar se añadieron cada una a los recipientes Linitest que contenían líquido de lavado y se agitaron ligeramente para garantizar la mezcla. Los lavados se hicieron por duplicado para cada muestra y los resultados se promediaron. Se tomó una alícuota de 5 ml de cada uno y la absorbancia a 400 nm se registró usando una cubeta de 1 cm. Este valor de absorbancia representa el 100 % de las partículas en la disolución de lavado antes del procedimiento simulado de lavado simulado.

35 d) Equipo y procedimiento de Linitest:

Una sección de algodón sin fluorescer (o poliéster tricotado según convenga) que mide 20 cm por 20 cm se puso en cada recipiente Linitest que contenía el líquido de lavado y las partículas de polímero y el recipiente se cerró.

40 Linitest™ es un lavadora a escala de laboratorio (antes Heraeus). El equipo se diseña y construye para cumplir los requisitos de las especificaciones de pruebas estándar internacionales. Se usa para probar la detergencia y la eliminación de manchas a pequeña escala particularmente cuando se requieren bajas relaciones de líquido con respecto a tela.

Hay diversos modelos de Linitest comercialmente disponibles. El modelo usado en este caso tiene una única velocidad de rotación de 40 rpm. El soporte puede acomodar doce recipientes de acero de 500 ml y puede operar a temperaturas hasta

100 °C.

5 Linitest comprende un tanque de 20 litros, sistema de control y mecanismo de accionamiento. Los elementos de calentamiento tubulares termostáticamente controlados permanentes en la base del tanque calientan el líquido del baño a la temperatura requerida. La construcción de acero inoxidable garantiza en todo el tiempo la eficiente transferencia de calor a los recipientes de espécimen que están montados sobre un soporte horizontal giratorio accionado por un motor de engranajes. El movimiento giratorio del vehículo 'lanza' el líquido de un extremo del recipiente al otro en una acción continua. Este movimiento simula el procedimiento de lavado mecánico y puede obtenerse acción mecánica adicional usando rodamientos o discos de acero.

Los recipientes Linitest se unieron a la cesta Linitest y se giraron 45 minutos a 40 °C para simular el lavado principal.

10 A continuación, las telas se sacaron y se escurrieron a mano y se tomó una alícuota de 5 ml del líquido de lavado restante y la absorbancia a 400 nm se midió usando una cubeta de 1 cm como antes. De la interpolación de la curva de calibración inicial podría determinarse la concentración de las partículas que quedan en el líquido después del lavado y de ahí podría determinarse el nivel depositado (deposición de lavado) sobre la tela por diferencia.

15 Los recipientes Linitest se aclararon entonces minuciosamente y las telas 'escurridas' se devolvieron a los recipientes y se añadieron 125 ml de agua desionizada. El agua del baño de Linitest se drenó y los recipientes se unieron a la cesta y se giraron durante 10 minutos a temperatura ambiente (~20 °C) para simular un procedimiento de aclarado. Entonces, las telas se sacaron y se escurrieron a mano. Se tomó una alícuota de 5 ml de la disolución de aclarado y se determinó la absorbancia a 400 nm. Como antes, la interpolación de la representación de calibración inicial permitió determinar la concentración de partículas eliminadas de la tela durante el aclarado y por comparación con el nivel inicial depositado antes del aclarado pudo determinarse el porcentaje de pérdida de la tela. Este procedimiento se repitió otras dos veces para simular y determinar pérdidas del segundo y tercer aclarado.

25 En los siguientes ejemplos, todas las cantidades se facilitan en gramos, a menos que se especifique de otro modo. La retención de perfume dentro de las partículas se determina disponiendo las partículas en una formulación de detergente para lavar la ropa modelo y determinando la proporción de perfume que queda libre después de un tiempo transcurrido. La disminución en el contenido de perfume en la base de tensioactivo se determinó por un ensayo colorimétrico.

Ejemplo 1: Síntesis en mini-emulsión de poli(uretano) con diversos niveles de reticulante (técnica anterior):

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Nivel de reticulante	1	2	4	8	16	32	0
Poli(isocianato de fenilo)	0,133	0,266	0,534	1,071	2,155	4,360	0
Isoforondiisocianato	12,936	12,815	12,571	12,082	11,095	9,087	13,057
Dilaurato de dibutilestaño	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088
Hexadecano	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82

30

(continuación)

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Dodecilsulfato de sodio	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82
1,1,1-Tris(hidroxil-metil)propano	0,053	0,105	0,211	0,423	0,850	1,721	0
1,6-Hexanodiol	6,878	6,813	6,684	6,424	5,899	4,831	6,942
Agua	78,3	78,3	78,3	78,3	78,3	78,3	78,3

El nivel de reticulante se refiere al porcentaje de isocianato, o grupos hidroxilo, en una molécula tri-funcional, es decir, poli(isocianato de fenilo) o 1,1,1-tris(hidroxil-metil)propano. El resto está presente en una molécula extensora de la cadena difuncional, es decir, isoforondiisocianato o 1,6-hexanodiol.

- 5 Los materiales preparados se añadieron a una base de líquido para lavar la ropa no concentrado que contenía 0,75 % de perfume de nota alta al 2 % de sólidos. Los materiales se analizaron entonces después de 1, 5 y 8 días para determinar cuánto perfume se había absorbido en la partícula. Se tomó una medición en blanco para garantizar la no respuesta de la propia partícula y se hizo una medición a T=0 añadiendo agua a la base en lugar de partículas de mini-emulsión.

- 10 La partícula no reticulada (Ejemplo 1.7) adsorbió muy poco perfume. Un aumento general en la absorción de perfume se observó con nivel de reticulante creciente. A los mayores niveles de reticulante aproximadamente el 35 % del perfume se había adsorbido.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Nivel de reticulante	1	2	4	8	16	32	0
Libre de perfume a T=0	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Libre de perfume a T=1 día	77,8	73,6	73,9	72,4	64,3	66,6	98,2
Libre de perfume a T=5 días	75,9	72,2	71,9	79,3	59,2	59,8	95,19
Libre de perfume a T=8 días	79,9	75,1	78,8	73,5	67,4	66,1	97,6

Ejemplo 2: Síntesis en mini-emulsión híbrida de poli(uretano) con diversos niveles de reticulante y diversos monómeros

Experimento	8	9	10	11	12	13
Poli(isocianato de fenilo)	0,264	0,264	0,264	0,264	0,264	0,264
Isoforondiisocianato	12,692	12,692	12,692	12,692	12,692	12,692
Acrilato de butilo (BA)	9,093					
Metacrilato de etilhexilo (EHMA)		9,093				
Metacrilato de butilo (BMA)			9,093			
Metacrilato de metilo (MMA)				9,093		
Acrilato de metilo (MA)					9,093	
Estireno (STY)						9,093
AIBN	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091
Dilaurato de dibutilestaño	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096

15

(continuación)

Experimento	8	9	10	11	12	13
Hexadecano	1,344	1,344	1,344	1,344	1,344	1,344
SDS	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
1,6-Hexanodiol	6,748	6,748	6,748	6,748	6,748	6,748
1,1,1-Tris(hidroximetil)propano	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104

Agua	68,65	68,65	68,65	68,65	68,65	68,65
-------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Experimento	14	15	16	17	18	19
Poli(isocianato de fenilo)	4,226	4,226	4,226	4,226	4,226	4,226
Isoforondiisocianato	8,807	8,807	8,807	8,807	8,807	8,807
Acrilato de butilo (BA)	9,093					
Metacrilato de etilhexilo (EHMA)		9,093				
Metacrilato de butilo (BMA)			9,093			
Metacrilato de metilo (MMA)				9,093		
Acrilato de metilo (MA)					9,093	
Estireno (STY)						9,093
AIBN	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091
Dilaurato de dibutilestaño	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096
Hexadecano	1,344	1,344	1,344	1,344	1,344	1,344
SDS	1,344	1,344	1,344	1,344	1,344	1,344
1,6-Hexanodiol	4,682	4,682	4,682	4,682	4,682	4,682
1,1,1-Tris(hidroximetil)propano	1,668	1,668	1,668	1,668	1,668	1,668
Agua	68,65	68,65	68,65	68,65	68,65	68,65

Se prepararon una gama de muestras según la invención a dos niveles de reticulante (2 % y 32 %) usando una selección de diferentes monómeros de radicales libres como se facilita en las tablas anteriores.

- 5 Los materiales preparados se añadieron a una base de líquido para lavar la ropa no concentrada que contenía 0,75 % de perfume de nota alta al 2 % de sólidos. Entonces, los materiales se analizaron después de 1, 5 y 8 días para determinar cuánto perfume se había absorbido en la partícula. Se tomó una medición de blanco para garantizar la no respuesta de la propia partícula y se hizo una medición a T=0 añadiendo agua a la base en lugar de partículas.

- 10 Muestras de mayores densidades de reticulación absorbieron normalmente del 20 al 30 por ciento más de fragancia. Inicialmente este resultado pareció sorprendente ya que se esperaba que fuera difícil que una fragancia penetrara en una partícula altamente reticulada. Sin embargo, dado que el mecanismo de fuga de estos materiales está termodinámicamente controlado en vez de cinéticamente controlado, el nivel de perfume libre debería ser el mismo de un perfume encapsulado ya que es de un sistema que empieza libre de perfume y se dosifica con una partícula vacía idéntica.

Experimento	8	14	9	15	10
Nivel de reticulante	2 %	32 %	2 %	32 %	2 %
Monómero del núcleo	BA	BA	EHMA	EHMA	BMA
Libre de perfume a T=0	100	100	100	100	100
Libre de perfume a T=1 día	40,6	26,1	35,6	11,1	52,6
Libre de perfume a T=5 días	38,1	28,2	33,4	10,8	53,0

Libre de perfume a T=8 días	41,3	29,4	37,7	13,4	52,4
------------------------------------	------	------	------	------	------

Experimento	16	11	17	13	19
Nivel de reticulante	32 %	2 %	32 %	2 %	32 %
Monómero del núcleo	BMA	MMA	MMA	STY	STY
Libre de perfume a T=0	100	100	100	100	100
Libre de perfume a T=1 día	24,9	58,24	35,0	68,1	45,6
Libre de perfume a T=5 días	19,18	62,1	24,3	64,6	41,8
Libre de perfume a T=8 días	25,9	65,08	37,6	61,9	46,4

5 En el Ejemplo 1, las partículas son puramente un polímero de crecimiento en etapas de poliuretano sin un material de núcleo separado y se forman por polimerización interfacial formada. En este Ejemplo 2, el núcleo, formado por una polimerización por crecimiento en cadena, también está presente. Comparando los resultados del Ejemplo 2 con el Ejemplo 1 puede hacerse notar que muchos menores niveles de perfume libre quedan sin adsorber con las partículas que comprenden un núcleo.

10 La fuga puede compararse con el valor del parámetro de solubilidad para el monómero de núcleo. Cuanto menor sea el valor de diferencia del parámetro de solubilidad (delta SP), más compatible será la fragancia con el monómero de núcleo. Esto se realizará a un menor nivel de perfume libre y de ahí una menor respuesta colorimétrica cuando se realiza un ensayo. Esto se traducirá en un menor valor de absorción. Puede encontrarse una correlación entre parámetro de solubilidad y fragancia libre.

Los materiales con el menor valor del parámetro de solubilidad muestran el menor nivel de perfume libre y en cambio los materiales con el mayor parámetro de solubilidad el mayor nivel de perfume libre.

15 Mirando solo al mayor nivel de reticulante es posible ver que los parámetros de solubilidad del núcleo varían con el monómero usado. La siguiente tabla muestra el efecto de variar la naturaleza del monómero del núcleo en el parámetro de solubilidad.

Monómero	Delta_SP	% de perfume libre
EHA	1,19	11,8
BMA	1,78	23,3
BA	2,23	27,9
MMA	3,89	32,3
STY	7,28	44,6

20 El nivel de perfume en las partículas puede suponerse que es del 100 % menos el nivel de perfume libre. Así puede hacerse notar que los monómeros de núcleo de acrilato dieron mejores resultados que el estireno.

Ejemplo 3: Síntesis en mini-emulsión híbrida de poli(uretano) con diversos monómeros y diversas relaciones de poli(uretano) con respecto a polímero de radicales libres

Experimento	20	21	22	23	24	25
Poli(isocianato de fenilo)	5,886	5,233	4,579	3,925	3,270	2,616
Isoforondiisocianato	12,268	10,904	9,542	8,179	6,816	5,452
Metacrilato de butilo (BMA)	3	6	9	12	15	18

AIBN	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083
Dilaurato de dibutilestaño	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088
Hexadecano	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
SDS	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
1,6-Hexanodiol	6,522	5,798	5,073	4,348	3,623	2,899
1,1,1-Tris(hidroximetil)propano	2,323	2,065	1,807	1,549	1,290	1,032
Agua	67,12	67,12	67,12	67,12	67,12	67,12

Experimento	26	27	28	29	30	31
Poli(isocianato de fenilo)	5,233	3,925	2,616	5,233	3,925	2,616
Isoforondiisocianato	10,905	8,179	5,452	10,905	8,179	5,452
Metacrilato de etilhexilo (EHMA)	6	12	18			
Metacrilato de metilo (MMA)				6	12	18
AIBN	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083
Dilaurato de dibutilestaño	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088
Hexadecano	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
SDS	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
1,6-Hexanodiol	5,798	4,348	2,899	5,897	4,348	2,899
1,1,1-Tris(hidroximetil)propano	2,065	1,549	1,032	2,065	1,549	1,032
Agua	67,12	67,12	67,12	67,12	67,12	67,12

5 El Ejemplo 3 muestra cómo es posible variar la relación del núcleo de crecimiento en cadena (radicales libres) y la envuelta de crecimiento en etapas (poli(uretano)) en la partícula híbrida. Esto afectará el nivel de fragancia que puede ser absorbida en el núcleo. Este ejemplo muestra el efecto sobre la absorción de perfume de variar el nivel de un metacrilato de butilo (BMA) presente.

Experimento	20	21	22	23	24	25
Crecimiento en etapas:Crecimiento en cadena (envuelta:núcleo)	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60
Monómero del núcleo	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA
Libre de perfume a T=0	100	100	100	100	100	100

(continuación)

Experimento	20	21	22	23	24	25
Libre de perfume a T=1 día	25,8	21,0	22,7	13,6	9,9	8,3
Libre de perfume a T=5 días	32,4	22,9	22,3	14,3	11,5	11,1
Libre de perfume a T=8 días	33,0	21,2	21,7	15,9	12,5	11,9

Perfume libre promedio	30,4	21,7	22,2	14,6	11,3	10,4
-------------------------------	------	------	------	------	------	------

Experimento	26	27	28	29	30	31
Crecimiento en etapas:Crecimiento en cadena (envuelta:núcleo)	80:20	40:60	60:40	80:20	40:60	60:40
Monómero del núcleo	EHMA	EHMA	EHMA	MMA	MMA	MMA
Libre de perfume a T=0	100	100	100	100	100	100
Libre de perfume a T=1 día	9,3	6,3	6,1	29,9	17,4	22,2
Libre de perfume a T=5 días	14,5	10,9	7,9	38,3	22,9	18,1
Libre de perfume a T=8 días	12,5	12,9	7,9	41,4	24,9	16,8
Perfume libre promedio	12,1	10,0	7,3	36,5	21,7	19,0

Al igual que con el ejemplo previo, la deficiencia de perfume libre se ha adsorbido en las partículas. Puede observarse que a medida que se reduce proporcionalmente el nivel de material de envuelta aumenta la cantidad de perfume que se adsorbe.

5 **Ejemplo 4: Síntesis en mini-emulsión híbrida de poli(uretano) con núcleo de metacrilato de butilo reticulado a diversos niveles**

Experimento	32	33	34	35	36	37
Poli(isocianato de fenilo)	3,270	3,270	3,270	3,270	3,270	3,270
Isoforondiisocianato	6,816	6,816	6,816	6,816	6,816	6,816
BMA	15	14,925	14,85	14,7	14,4	13,8
Dimetacrilato de 1,3-butanodiol	0,0	0,075	0,15	0,3	0,6	1,2
AIBN	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083
Dilaurato de dibutilestaño	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088
Hexadecano	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
SDS	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
1,6-Hexanodiol	3,623	3,623	3,623	3,623	3,623	3,623
1,1,1-Tris(hidroximetil)propano	1,290	1,290	1,290	1,290	1,290	1,290
Agua	67,12	67,12	67,12	67,12	67,12	67,12

Los resultados sugieren que la adición de reticulante al núcleo no afecta la absorción de perfume a niveles de hasta dos moles en porcentaje. Cuando aumenta de dos a ocho moles en porcentaje el nivel de perfume libre se duplica, que indica que la partícula es menos capaz de adsorber perfume.

10

Experimento	32	33	34	35	36	37
Nivel de reticulante del núcleo	0 %	0,5 %	1 %	2 %	4 %	8 %
Libre de perfume a T=0	100	100	100	100	100	100
Libre de perfume a T=1 día	20,5	15,1	18,3	16,9	21,5	31,0

Libre de perfume a T=5 días	17,5	15,3	16,5	14,4	19,7	31,4
Libre de perfume a T=8 días	17,2	14,9	16,3	14,6	19,8	37,3
Perfume libre promedio	18,4	15,1	17,0	15,3	20,3	33,2

Estos resultados también muestran cómo un equilibrio entre el perfume libre y el perfume en las partículas se establece rápidamente. Más del 60 % del perfume añadido se ha adsorbido en las partículas después del primer día.

Ejemplo 5: Adición de adyuvante de deposición

- 5 Se usó acrilato de metilo como monómero para injertar adyuvantes de deposición, debido a su tasa de iniciación, propagación y solubilidad del agua son los más adecuados para este fin. Se usó una reacción de polimerización por condensación de poli(uretano) para injertar un polímero de PET-POET a una envuelta de poli(uretano). Esto se logró añadiendo primero una disolución de PET-POET a la suspensión de encapsulamiento para permitir que el polímero se absorbiera físicamente sobre los encapsulamientos. Entonces, el PET-POET se unió permanentemente mediante la adición de isocianato y diol.
- 10

Muestra	Partícula de poli(uretano) (sin adyuvante de deposición)	Partícula de poli(uretano) + PET-POET
Deposición después del lavado	1,7 %	43,0 %
Deposición después del aclarado 1	1,5 %	39,8 %
Deposición después del aclarado 2	1,6 %	34,1 %

Los resultados muestran claramente que con el adyuvante de deposición la deposición de las partículas sobre el sustrato aumentó significativamente.

Ejemplo 6: Agente beneficioso incorporado

Muestra	38	39	40	41	42	43
Poli(isocianato de fenilo)	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86
Isoforondiisocianato	8,05	8,05	8,05	8,05	8,05	8,05
Perfume	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Acilato de etilhexilo	8,32					
Metacrilato de etilhexilo		8,32				
Metacrilato de butilo			8,32			
Metacrilato de bencilo				8,32		
Acilato de metilo					8,32	
Estireno						8,32
AIBN	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08

(continuación)

Muestra	38	39	40	41	42	43
Dilaurato de dibutilestaño	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Hexadecano	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23

15

Synperonic A20	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
SDS	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
1,6-Hexanodiol	4,28	4,28	4,28	4,28	4,28	4,28
1,1,1-Tris(hidroximetil)propano	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53
Agua	67,13	67,13	67,13	67,13	67,13	67,13

Se prepararon una gama de muestras según la invención a dos niveles de reticulante (2 % y 32 %) usando una selección de diferentes monómeros de radicales libres como se facilita en las tablas anteriormente.

- 5 Los materiales preparados se añadieron a una base de líquido para lavar la ropa no concentrada al 5 % de sólidos y de ahí un nivel de perfume del 0,5 % en la base de líquido. Los materiales se analizaron entonces después de 1, 5 y 8 días para determinar cuánto perfume se había fugado de la partícula a la base.

Experimento	41	40	39	38
Monómero del núcleo	BzMA	BMA	EHMA	EHA
Libre de perfume a T=1 día	22,5	12,7	7,4	6,0
Libre de perfume a T=5 días	22,4	12,9	8,9	6,6
Libre de perfume a T=8 días	21,0	14,1	8,1	5,5

- 10 La fuga puede compararse con el valor del parámetro de solubilidad para el monómero de núcleo. Cuanto menor sea el valor de diferencia del parámetro de solubilidad (ΔSP), más compatible será la fragancia con el monómero de núcleo. Esto se realizará a un menor nivel de perfume libre y de ahí una menor respuesta colorimétrica cuando se realiza un ensayo. Esto se traducirá en un menor valor de absorción. Puede encontrarse una correlación entre parámetro de solubilidad y fragancia libre.

Los materiales con el menor valor del parámetro de solubilidad muestran el menor nivel de perfume libre y en cambio los materiales con el mayor parámetro de solubilidad el mayor nivel de perfume libre.

Monómero	Delta_SP	% de perfume libre (promedio)
BzMA	2,27	22,0
BMA	1,77	13,3
EHMA	1,27	8,2
EHA	1,19	6,0

REIVINDICACIONES

1. Una partícula que tiene un diámetro promedio inferior a 50 micrómetros que comprende;
 - a) al menos una envuelta formada por una reacción de polimerización por crecimiento en etapas,
 - b) interior a dicha envuelta, al menos una región formada por reacción de polimerización por crecimiento en cadena que no implica un isocianato,
 - c) un agente beneficioso interior a dicha envuelta y un adyuvante de deposición exterior a dicha envuelta.
2. Una partícula según la reivindicación 1, en la que la reacción de polimerización por crecimiento en etapas no es polimerización por condensación, que implica preferentemente un monómero de isocianato, preferentemente un uretano y/o una urea.
3. Una partícula según cualquier reivindicación precedente, en la que la reacción de polimerización por crecimiento en cadena es una reacción de polimerización por radicales, preferentemente de al menos un monómero etilénicamente insaturado, preferentemente vinílico, seleccionado preferentemente de acrilato o metacrilato.
4. Una partícula según cualquier reivindicación precedente que comprende una decoración superficial, que es un adyuvante de deposición, sustantivo para superficies proteináceas, celulósicas, de poliéster o poliamida, lo más preferentemente un polisacárido.
5. Una partícula según cualquier reivindicación precedente que tiene un diámetro promedio inferior a 10 micrómetros.
6. Una partícula según cualquier reivindicación precedente que tiene un diámetro promedio inferior a 1 micrómetro.
7. Una partícula según cualquier reivindicación precedente que comprende un agente beneficioso hidrófobo, preferentemente un agente beneficioso organoléptico, preferentemente un aroma o fragancia.
8. Una partícula según cualquier reivindicación precedente obtenible mediante un procedimiento que comprende;
 - a) proporcionar una emulsión, que tiene preferentemente un diámetro de tamaño de partícula dispersa medio inferior a 1000 nm, más preferentemente inferior a 500 nm, y que tiene una fase acuosa no dispersa que comprende:
 - i) un primer co-monómero, capaz de polimerización por crecimiento en etapas con un segundo co-monómero adecuado, siendo dicho primer co-monómero preferentemente un isocianato;
 - ii) un agente beneficioso opcional, preferentemente un agente beneficioso organoléptico;
 - iii) al menos un monómero capaz de polimerización por crecimiento en cadena; y,
 - iv) un iniciador de radicales, preferentemente peróxido o azo-, que no es significativamente activo a la temperatura a la que el primer y segundo co-monómero se someten a la polimerización por crecimiento en etapas,
 y una fase acuosa continua que comprende:
 - i) agua,
 - ii) agente emulsionante,
 - iii) un segundo co-monómero, preferentemente un diol o diamina,
 preferentemente para formar un poliuretano o poliurea en reacción con el primer co-monómero,
 - b) mantener la emulsión a una temperatura a la que se produce la polimerización por crecimiento en etapas, pero no la polimerización por crecimiento en cadena, y, posteriormente,
 - c) mantener la emulsión a una temperatura a la que avanza la polimerización por crecimiento en cadena, y
 - d) añadir un adyuvante de deposición al final de la fase (c).
9. Una partícula según la reivindicación 8, en la que el al menos un monómero capaz polimerización por crecimiento en cadena comprende un monómero etilénicamente insaturado, preferentemente vinílico, preferentemente acrilato o metacrilato.

10. Una partícula según cualquier reivindicación precedente que comprende además al menos un agente de reticulación, derivado de:

- i) un agente superior a di-funcional que tiene funcionalidad isocianato, alcohol o amina, y/o
- ii) un monómero vinílico superior a mono-funcional,

5 11. Un procedimiento de tratamiento de un sustrato, preferentemente en el que el sustrato está seleccionado de piel, cabello y/o material textil, que incluye la etapa para tratar el sustrato con una composición que comprende partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

10 12. Una composición que comprende una dispersión de partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, preferentemente un detergente para lavar la ropa, acondicionador para la ropa, desodorante, antitranspirante, champú, acondicionador para el cabello o producto de cuidado de la piel o limpieza de la piel.

13. Un procedimiento de preparación de una composición según la reivindicación 12, en el que las partículas y el agente beneficioso se añaden por separado, de forma que las partículas capten el agente beneficioso en la composición.

14. Una partícula que tiene un diámetro promedio inferior a 50 micrómetros que comprende:

- a) al menos una envuelta de poliuretano;
- 15 b) interior a dicha envuelta, un núcleo sólido formado por polimerización por crecimiento en cadena de especies etilénicamente insaturadas, preferentemente que comprende acrilatos y/o metacrilatos;
- c) un adyuvante de deposición de polisacárido exterior a la envuelta, y
- d) una fragancia absorbida en el núcleo.

15. Una partícula según la reivindicación 14 que tiene un tamaño de partícula de 50-500 nm.