

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 629**

51 Int. Cl.:

B01J 13/08 (2006.01)

F28D 20/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2016** **PCT/FR2016/000025**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016** **WO16132027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2016** **E 16711328 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020** **EP 3259054**

54 Título: **Micropartículas poliméricas**

30 Prioridad:

18.02.2015 FR 1551348

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

18.06.2021

73 Titular/es:

COATEX (100.0%)

**35 rue Ampère
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**CHAMPAGNE, CLÉMENTINE y
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 834 629 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

Micropartículas poliméricas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con el campo técnico de la encapsulación, por ejemplo, de la encapsulación de agentes activos, por medio de co-polímeros acrílicos de tipo HASE.

10 **Antecedentes de la invención**

Las técnicas de microencapsulación están siendo desarrolladas de manera aumentada y usadas en variados campos técnicos (por ejemplo, farmacéutico, cosmético, textil, procesado de alimentos, agroquímico, detergente o industria de pintura). Se conocen numerosos procedimientos de encapsulación. De esta manera, ha sido propuesto encapsular agentes activos por medio de polimerización *in situ*, por medio de extracción de solvente o también por medio de coacervación.

Tales técnicas hacen posible encapsular agentes activos de diferente naturaleza química, por ejemplo, agentes activos hidrofílicos o hidrofóbicos, tales como moléculas de fragancia, ingredientes activos farmacéuticos, agentes cosméticos, pigmentos foto-crómicos o foto-luminosos, y similares.

La publicación por Atterholt *et al.* (1999), por ejemplo, está relacionada con la encapsulación de feromonas de insecto para el control de poblaciones de insectos y como alternativa al uso de insecticidas. El documento describe varios sistemas de encapsulación basados en la presencia de cera parafina y/o de una combinación de aceite de soya/vitamina E que es presentado como factible de suprimir la volatilidad de las feromonas.

La publicación de Delmas *et al.* (2012) se relaciona también con encapsulación usando aceite de soya, ceras o una mezcla de ambos.

En la técnica anterior, también se ha proporcionado el encapsular agentes activos por medio de polímeros acrílicos de tipo HASE.

En particular, el documento WO 2008/146119 (Coatex) describe el uso de emulsiones de tipo HASE para atrapar moléculas de fragancia por medio de la variación del pH de la mezcla.

También, el documento WO 2014/96622 (Coatex) describe el uso de un co-polímero acrílico de tipo HASE y de al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase que varía de 20 a 90°C para preparar microcápsulas de un agente activo, la presencia de un material de cambio de fase hace posible mejorar la fuerza mecánica de las microcápsulas. Aunque son adecuados para un cierto número de campos de uso, las micropartículas obtenidas de acuerdo con la fórmula descrita en el documento que sigue tienen, en algunas otras aplicaciones, la desventaja de ser excesivamente duras, de quebrarse o de carente flexibilidad. Esto es en el caso particular cuando las micropartículas tienen que quedarse en las superficies sobre las cuales son depositadas, por ejemplo, un textil o una superficie rugosa. Además, las micropartículas del arte previo no hacen posible encapsular algunos ingredientes activos. El documento US 2014/0178485 A1 describe micropartículas con una cubierta polimérica, que comprende un copolímero acrílico de tipo HASE y un material con un cambio de fase sólido / líquido que tiene una temperatura de transición de fase entre 35 y 70°C.

Breve descripción de la invención

La presente invención se relaciona con micropartículas que tienen una carcasa polimérica, y también a dispersiones acuosas que comprenden dichas micropartículas. Las micropartículas tienen una carcasa polimérica que comprende:

- a. al menos un co-polímero acrílico de tipo HASE;
- b. al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición T_{f1} variando de 35°C a 90°C;
- c. al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición T_{f2} menor que o igual a 30°C;
- d. opcionalmente al menos un agente activo.

Las micropartículas según la invención son como se describen en las reivindicaciones.

La presente invención también se relaciona con el uso de estas micropartículas o las dispersiones acuosas que las contienen para liberar un agente activo en respuesta a un cambio en pH, un cambio en temperatura y/o fricciones y/o a lo largo del tiempo.

La presente invención también se relaciona con el uso de estas micropartículas o las dispersiones acuosas que las comprenden como agente de hidrofobización para textiles o en la preparación de productos cosméticos, agroquímicos, de pintura, textiles, de detergente o de papel.

La presente divulgación también se relaciona con un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas, y también un procedimiento para la preparación de micropartículas que tienen una carcasa polimérica, como son descritas anteriormente.

Definiciones

En la presente descripción de la presente invención, el término "HASE" es un acrónimo para "Emulsiones alcali solubles hidrofóbicamente modificadas" (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*).

En la descripción de la presente invención, la expresión "co-polímero acrílico de tipo HASE" denota co-polímeros lineales o de cadena cruzada que comprenden grupos ácidos y grupos hidrofóbicos. Co-polímeros de tipo HASE resultan de la co-polimerización de monómeros aniónicos, tal como ácidos (met)acrílicos, de monómeros no iónicos hidrofóbicos y de macromonómeros asociativos hidrofóbicos. A pH bajo (de manera típica menor que 5) y con la adición de una base, el co-polímero acrílico de tipo HASE es insoluble en agua y está presente en la forma de una dispersión acuosa. Cuando una base es adicionada, los grupos aniónicos son neutralizados y el co-polímero se disuelve en el agua.

En la descripción de la presente invención, la expresión "material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase T_{f1} mayor que o igual a 20°C" denota un material que tiene la habilidad de cambiar de estado de manera reversible a una temperatura T_{f1} mayor que 20°C, por ejemplo, dentro de un rango de temperatura que varía de 20 a 90°C. Este material de cambio de fase participa en la composición de las micropartículas de la presente invención está sólido a una temperatura menor que su temperatura de transición de fase T_{f1} y líquido a una temperatura mayor que su temperatura de transición de fase T_{f1} . "Temperatura de transición de fase T_{f1} " denota el punto de fusión del material o la temperatura que corresponde a la transición sólido/líquido del material de cambio de fase.

En la descripción de la presente invención, la expresión "material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase T_{f2} menor que o igual a 30°C" denota un material que tiene la habilidad de cambiar de estado de manera reversible a una temperatura T_{f2} menor que 20°C. Este material de cambio de fase participa en la composición de las micropartículas de la presente invención es sólido a una temperatura menor que su temperatura de transición de fase T_{f2} y líquido a una temperatura mayor que su temperatura de transición de fase T_{f2} . "Temperatura de transición de fase T_{f2} " denota el punto de fusión del material o la temperatura correspondiente a la transición sólido/líquido del material de cambio de fase.

En la presente invención, los materiales de cambio de fase que participan en la composición de partículas de la presente invención son elegidos desde el punto de vista del uso subsecuente de las partículas.

En la descripción de la presente invención, el término "agente activo" o "ingrediente activo" denota cualquier compuesto que tiene una ventaja al ser encapsulado.

En la descripción de la presente invención, a menos que sea indicado lo contrario, los porcentajes expresados representan porcentajes en peso y son expresados en base al peso total del elemento de referencia. Por ejemplo, cuando es indicado que un co-polímero comprende 10% de un monómero, se entiende que el co-polímero comprende 10% en peso de este monómero, basado en el peso total de este co-polímero.

En la descripción de la presente invención, la expresión "al menos un" denota uno o más compuestos (por ejemplo: uno o más co-polímeros acrílicos de tipo HASE, uno o más materiales de cambio de fase, uno o más agentes activos), tal como una mezcla de 2 a 5 compuestos.

En la descripción de la presente invención, la expresión "micropartículas" denota partículas que tienen un tamaño promedio que varía de 0,2 μm a unas pocas decenas de micrómetros, tal como de 0,2 a 100 μm , o de 0,2 a 70 μm , o de 1 a 40 μm . Cuando las micropartículas son partículas esféricas, el tamaño promedio de las partículas denota el diámetro promedio de las partículas. Cuando las partículas no son esféricas, es decir que tienen una dimensión más larga y una dimensión más corta, el tamaño promedio de las partículas denota el tamaño de la dimensión más larga de las partículas. El tamaño de las partículas se puede medir de acuerdo con procedimientos bien conocidos por una persona experta en la materia, tal como por medio de granulometría láser.

"Las micropartículas que tienen una carcasa polimérica" o "micropartículas compuestas" o "microcápsulas" se entienden que significan micropartículas que tienen una carcasa externa hecha de un co-polímero de acuerdo a la invención y que incluyen de manera opcional un agente activo de acuerdo a la invención.

En la descripción de la presente invención, las letras “n”, “m” y “p” denotan número enteros o decimales (en este caso, representan valores promedio).

En la descripción de la presente invención, los límites de los rangos reivindicados son incluidos en el alcance de la invención. Por ejemplo, si un grupo comprende entre 10 y 40 átomos de carbono, dicho grupo es capaz de comprender 10 o 40 átomos de carbono.

Descripción detallada de la invención

Las micropartículas que tienen una carcasa polimérica de la presente invención son proporcionadas en la forma de estructuras más o menos esféricas capaces de ajustarse o de adherirse a, al menos en parte, las superficies que los reciben (por ejemplo, superficie textil o externa).

Las micropartículas que tienen una carcasa polimérica de la presente invención pueden ser proporcionadas en la forma de dispersiones acuosas o pueden ser proporcionadas en la forma de micropartículas sólidas que son más o menos blandas o rígidas de acuerdo a los requerimientos de la aplicación.

Las micropartículas de la presente invención tienen la característica distintiva de comprender al menos dos tipos distintos de materiales de cambio de fase sólido/líquido. De manera más específica, estos materiales difieren en su temperatura de transición de fase sólido/líquido T_f . Para usar dos tipos de materiales de cambio de fase como constituyentes esenciales de las microcápsulas de acuerdo a la invención hace posible obtener microcápsulas que tienen diferentes propiedades físicas de las microcápsulas del arte previo, en particular aquellas descritas en el documento WO 2014/96622. Estas microcápsulas pueden en particular tener un grado de blandura que los hace más adecuadas para un cierto número de aplicaciones.

Además, los constituyentes base de estas microcápsulas hacen posible obtener un sistema de microencapsulación más flexible y ajustable que es apropiado para los requerimientos de liberación esperada. En particular, por medio de la elección de manera específica de al menos dos materiales de cambio de fase (por ejemplo, como una función de sus temperaturas de transición de fase respectivas) y por la fijación de sus cantidades respectivas dentro de la composición de microcápsula, la temperatura de liberación de su ingrediente activo es ajustado como una función de los requerimientos de la aplicación.

Es también posible de ajustar de manera más fácil la resistencia a cizalle de las micropartículas.

Además, la combinación de los (al menos) dos materiales de cambio de fase tiene la ventaja de hacer posible una mejor disolución del ingrediente activo, cuando el segundo se encuentra presente, dentro de la composición, y potencialmente una mejor liberación.

El sistema descrito en la presente solicitud de patente hace posible encapsular una gran variedad de ingredientes activos y/o aumentar el contenido de ingredientes en las micropartículas.

Las micropartículas que tienen una carcasa polimérica de la presente invención comprenden:

- a. al menos un co-polímero acrílico de tipo HASE,
- b. al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición T_{f1} variando de 35°C a 90°C,
- c. al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición T_{f2} menor que o igual a 30°C, por ejemplo, menor que o igual a 20°C, condicionado a que T_{f2} es menor que T_{f1} , y
- d. opcionalmente al menos un agente activo.

Las micropartículas según la invención son como se describen en las reivindicaciones.

Co-polímero acrílico de tipo HASE:

Los co-polímeros acrílicos de tipo HASE forman la carcasa externa de las micropartículas de la presente invención.

De acuerdo con las realizaciones de la invención, los co-polímeros acrílicos de tipo HASE que participan en la composición de las micropartículas de la presente invención comprenden los siguientes monómeros:

- i. al menos un monómero aniónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo;
- ii. al menos un monómero no iónico hidrofóbico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado; y
- iii. al menos un macromonómero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbico.

Los monómeros aniónicos i. que tienen un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo son monómeros que tienen una carga negativa en solución acuosa básica. Los monómeros aniónicos que tienen un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo son, por ejemplo, elegidos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Los monómeros no iónicos ii. Que tienen un grupo vinilo capaz de ser polimerizado son monómeros que no tienen una carga positiva ni una carga negativa en solución acuosa. Los monómeros hidrofóbicos no iónicos que tienen un grupo vinilo capaz de ser polimerizado son, por ejemplo, elegidos de ésteres, amidas o nitrilos de ácidos acrílicos o metacrílicos o de acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, metilestireno, diisobutileno, vinilpirrolidona o vinilcaprolactamo. De manera muy particular, los monómeros hidrofóbicos no iónicos que tienen un grupo vinilo capaz de ser polimerizado pueden ser elegidos de acrilatos de etilo C_1-C_8 o de metacrilatos de alquilo C_1-C_8 , tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, o acrilato de butilo, 2-etilhexil acrilato, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo o mezclas de los mismos. De manera más particular, los monómeros hidrofóbicos no iónicos que tienen un grupo vinilo capaz de ser polimerizado pueden ser elegidos de acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de etilo o mezclas de los mismos.

El macromonomero asociativo alcoxilado iii. Que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbico puede tener la siguiente fórmula (I):



en la que:

- A representa una cadena de polímero que consiste de:

- m unidades de óxido de alquileo de fórmula $-CH_2CHR_1O-$ donde R_1 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo metilo o etilo, y m varía de 0 a 150,
- p unidades de óxido de alquileo de fórmula $-CH_2CHR_2O-$ donde R_2 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo metilo o etilo, y m varía de 0 a 150,
- n unidades de óxido de etileno donde n varía de 0 a 150, o de 10, o 15, a 150, o de 10, o 15, a 100, o de 15 a 50, o de 15 a 30,

en donde $m+n+p > 4$, ó $m+n+p \geq 5$, y en la que las unidades de óxido de alquileo de fórmula $-CH_2CHR_1O-$, las unidades de óxido de alquileo de fórmula $-CH_2CHR_2O-$ y las unidades de óxido de etileno se encuentran en bloques, alternados o aleatoria;

- R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo de acrílico, metacrílico, maleico, ésteres itacónicos o crotónicos; y
- R' representa una cadena de hidrocarburos recta o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono o de 7 a 35 átomos de carbono o de 8 a 22 átomos de carbono o de 10 a 20 átomos de carbono (límites incluidos) o un grupo ciclo-alquilo o arilo sustituido o sin sustituir que comprende de 6 a 100 átomos de carbono o de 6 a 60 átomos de carbono.

Los grupos R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes.

En realizaciones específicas, el macromonomero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbico tiene la siguiente fórmula (I):



en la que R, R' y A son como definido anteriormente, con n representando un número de unidades de óxido de etileno que varían de 15 a 150 o de 15 a 50 o de 15 a 30.

En realizaciones específicas, el macromonomero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbico tiene la siguiente fórmula (I):



en donde R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo de ésteres acrílicos y metacrílicos y A y R' son tal y como se definen en las realizaciones anteriormente descritas.

En modalidades específicas, el macromonomero asociativo alcoxilado tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbica tiene la siguiente fórmula (I):



en la que R' representa una cadena de hidrocarburo recta o ramificada que comprende de 8 a 20 átomos de carbono o de 8 a 16 átomos de carbono, de manera preferida una cadena de hidrocarburo recta de 8 a 22 átomos de carbono (por ejemplo, C₈, C₁₂, C₁₆₋₁₈, C₂₂), o una cadena ramificada de 12 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, C₁₂, C₁₆, C₂₀) y A y R son tal y como se definen en las realizaciones descritas de anteriormente.

En realizaciones específicas, el macromonomero asociativo alcoxilado tiene un grupo de vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbico tiene la siguiente fórmula (I):



en la que A, R y R' son tal y como se definen en las realizaciones descritas anteriormente, con m y p representando 0, de manera respectiva.

En realizaciones específicas, el macromonomero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbica tiene la siguiente fórmula (I):



en la que:

- A es tal como se define en las realizaciones descritas anteriormente, con m y p representando 0, de manera respectiva, y n variando de 15 a 150 ó de 15 a 50 ó de 15 a 30 (de esta manera A representa una cadena polimérica formada por 15 a 150 ó de 15 a 50 ó de 15 a 30 unidades de óxido de etileno);
- R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo de los ésteres de acrílico, metacrílico, maleico, itacónico o crotónico, de manera preferida que pertenece al grupo de los ésteres de acrílico y metacrílico; y
- R' representa una cadena de hidrocarburo recta o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono, o de 7 a 35 átomos de carbono o de 8 a 22 átomos de carbono.

En realizaciones específicas, el macromonomero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y que tiene una cadena de hidrocarburo hidrofóbica tiene la siguiente fórmula (I):



en la que:

- A es tal como se define en las realizaciones descritas anteriormente, con m y p representando 0, de manera respectiva y n varía de 15 a 150 o de 15 a 50 o de 15 a 30 (de esta manera A representa una cadena polimérica formada de 15 a 150 o de 15 a 50 o de 15 a 30 unidades de óxido de etileno);
- R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo de los ésteres acrílico y metacrílico; y
- R' representa una cadena de hidrocarburo recta o ramificada que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, una cadena recta de 8 a 22 átomos de carbono (por ejemplo, C₈, C₁₂, C₁₆₋₁₈, C₂₂), o una cadena ramificada de 12 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, C₁₂, C₁₆, C₂₀).

En realizaciones específicas, los co-polímeros acrílicos que participan en la composición de las partículas de la presente invención comprenden:

- i. al menos un monómero aniónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo elegido de ácido acrílico, metacrílico o la mezcla de los mismos;
- ii. al menos un monómero no iónico hidrofóbico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado elegido de acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo o mezclas de los mismos; y
- iii. al menos un macromonomero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y que tiene una cadena de hidrocarburo de la siguiente fórmula (I):



en la que A, R y R' son tal y como se definen en las realizaciones descritas anteriormente.

En realizaciones específicas, los co-polímeros acrílicos que participan en la composición de las partículas de la presente invención comprenden:

- i. al menos un monómero aniónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo elegido de ácido acrílico, ácido metacrílico y la mezcla de los mismos;
- ii. al menos un monómero hidrofóbico no iónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado elegido de acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo o mezclas de los mismos;
- iii. al menos un macromonómero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y tener una cadena de hidrocarburo hidrofóbico de fórmula (I):



en la que:

- A es tal como se define en las realizaciones descritas anteriormente, con m y p representando 0, de manera respectiva, y n variando de 15 a 150 o de 15 a 50 o de 15 a 30 (por lo tanto, A representa una cadena polimérica formado de 15 a 150 o de 15 a 50 o de 15 a 30 unidades de óxido de etileno);
- R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo de ésteres de acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, metacriluretano, viniluretano o crotónico, de manera preferida al grupo de los ésteres acrílicos y metacrílico;
- R' representa una cadena de hidrocarburo recta o ramificada que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, una cadena de hidrocarburo recta de 8 a 22 átomos de carbono (por ejemplo, C₈, C₁₂, C₁₆₋₁₈, C₂₂), o una cadena ramificada de 12 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, C₁₂, C₁₆, C₂₀).

Los co-polímeros acrílicos que participan en la composición de las partículas de la presente invención comprenden de manera típica:

- i. de 20% a 65% o de 30% a 45% en peso de al menos un monómero aniónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo;
- ii. de 35% a 75% o de 45% a 60% en peso de al menos un monómero hidrofóbico no iónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado; y
- iii. de 0,5% a 15% o de 1% a 13% en peso de al menos un macromonómero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbica, de manera más particular de un macromonómero asociativo alcoxilado de la siguiente fórmula (I):



en la que A, R y R' son definido en las realizaciones descritas anteriormente.

En realizaciones específicas, los co-polímeros acrílicos que participan en la composición de las partículas de la presente invención comprenden:

- i. de 20% a 65% o de 30% a 45% en peso de al menos un monómero aniónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo elegido de ácido acrílico, ácido metacrílico o la mezcla de los mismos;
- ii. de 35% a 75% o de 45% a 60% en peso de al menos un monómero hidrofóbico no iónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado elegido de acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo o mezclas de los mismos; y
- iii. de 0,5% a 15% o de 1% a 13% en peso de al menos un macromonómero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y que tiene una cadena de hidrocarburo hidrofóbica de fórmula (I):



en la que:

- A es tal como se define en las realizaciones descritas anteriormente, con m y p representando 0, de manera respectiva, y n variando de 15 a 150 o de 15 a 50 o de 15 a 30 (de esta manera A representa una cadena polimérica formada de 15 a 150 o de 15 a 50 o de 15 a 30 unidades de óxido de etileno);
- R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo de ésteres acrílico, metacrílico, maleico, itacónico, metacriluretano, viniluretano o crotónico, de manera preferida al grupo de ésteres acrílico y metacrílico; y

- R' una cadena de hidrocarburo recta o ramificada que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, una cadena de hidrocarburo recta de 8 a 22 átomos de carbono (por ejemplo, C₈, C₁₂, C₁₆₋₁₈, C₂₂), o una cadena ramificada de 12 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, C₁₂, C₁₆, C₂₀).

5 Los co-polímeros acrílicos de tipo HASE que participan en la composición de las partículas de la presente invención resultan de la co-polimerización de los monómeros descritos anteriormente. Pueden ser preparados de acuerdo a los procedimientos descritos en los documentos WO 2011/104599, WO 2011/104600 y EP 1.778.797.

10 Durante la polimerización, un agente de transferencia de cadena puede ser agregada de manera de controlar el peso molecular del co-polímero. El agente de transferencia de cadena puede ser elegido de los mercaptanos, tales como mercaptano de etilo, mercaptano de n-propilo, mercaptano de n-butilo, mercaptano de isobutilo, mercaptano de t-butilo, mercaptano de n-amilo, mercaptano de isoamilo, mercaptano de t-amilo, mercaptano de n-hexilo, mercaptano de ciclohexilo, mercaptano de n-octilo, mercaptano de n-decilo o mercaptano de n-dodecilo.

15 Material de cambio de fase que tiene una temperatura de transición de fase Tf₁

Las partículas de la presente invención comprenden al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase Tf₁ variando de 35°C a 90°C.

20 Los materiales de cambio de fase que participan en la composición de las partículas de la presente invención pueden ser elegidos de ceras de origen natural o sintético. Las ceras de origen natural incluyen ceras de animales, ceras vegetales y ceras minerales.

25 Ceras animales y vegetales son formadas de manera general de una mezcla de lípidos que tienen una cadena de hidrocarburo larga, tal como ácidos grasos, alcoholes grasos o ésteres de ácido graso o alcohol graso, incluso éteres. "Cadenas largas de hidrocarburo" es entendido que significa cadenas de hidrocarburo que tienen, por ejemplo, de 10 a 40 átomos de carbono. Ceras de animal y vegetal tiene de manera típica una temperatura de transición de fase que varía de 25°C a 90°C. Ejemplos de ceras vegetales incluyen cera carnauba, cera candelilla, caña de azúcar o cera de esparto o manteca de karité. Ejemplos de ceras de animal incluyen cera de abejas o lanolina.

30 Ceras minerales, incluyendo ceras de parafina, son de manera general formada por hidrocarburos saturados que tienen una cadena recta que comprende, por ejemplo, de 20 a 40 átomos de carbono. Las ceras minerales de manera típica tienen una temperatura de transición de fase que varía de 25°C a 90°C. Ejemplos de cera minera incluyen ceresina, ozocerita, ceras de parafina y ceras microcristalinas. Ejemplos de ceras de parafina incluyen heneicosano, el punto de fusión del cual es 40,5°C, eicosano, el punto de fusión del cual es 36,1°C, y nonadecano, el punto de fusión del cual es 32,1°C.

35 Ceras de origen sintético son de manera general formadas por cadenas largas de hidrocarburo libres de grupos funcionales. Ejemplos de ceras de origen sintético incluyen polímeros basados en polietileno y polímeros basados en poli alquilen glicol, tal como polímeros basados en polietilen glicol y polímeros basados en polipropilen glicol.

40 Se mencionan también las ceras a base de silicona u organosililadas de origen sintético.

45 Material de cambio de fase que tiene una temperatura de transición de fase Tf₂

Las partículas de la presente invención comprenden al menos un material plastificante. De acuerdo con una realización, este material de cambio de fase tiene una temperatura de transición de fase Tf₂ menor que o igual a 30°C, sujeto a que esta temperatura de transición de fase Tf₂ sea menor que la temperatura de transición de fase Tf₁ del otro material de cambio de fase presente en las micropartículas de la invención. Por ejemplo, este material de cambio de fase tiene la habilidad de cambiar de manera reversible el estado a una temperatura menor o igual a 25°C, por ejemplo, ≤ 20°C, ó 18°C ó 15°C.

50 Los materiales de cambio de fase que participan en la composición de las partículas de la presente invención pueden ser seleccionados de aceites polares, aceites no polares o mezclas de los mismos.

55 En la categoría de "aceite no polar", se hace mención en particular a aceites de silicona, tal como polidimetilsiloxanos (PDMS, por sus siglas en inglés) lineales o cíclicos que son líquidos a temperatura ambiente; polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo, alcoxilo o fenilo que son líquidos a temperatura ambiente, cuyos grupos son extremos y/o en el extremo de la cadena de silicona y tiene de 2 a 24 átomos de carbono; siliconas feniladas líquidas, tal como trimeticonas de fenilo, dimeticonas de fenilo, fenil(trimetilsiloxi)difenilsiloxanos, dimeticonas de difenilo, difenil(metildifenil)trisiloxanos o (2-feniletil)trimetilsiloxisilicatos; hidrocarburos líquidos lineales o ramificados o fluorocarbonos de origen sintético o mineral, tal como aceites de parafina y sus derivados, vaselina, polidecenos, polioisobuteno hidrogenado o escualano; y mezclas de los mismos.

65 En la categoría de "aceite polar", se hace mención en particular a aceites vegetales, aceites sintéticos, ésteres y éteres sintéticos, alcoholes grasos, ácidos grasos y la mezcla de los mismos.

Ejemplos de estos aceites son en particular:

- aceites vegetales de hidrocarburo que tienen un alto contenido de triglicéridos formados de ésteres de ácidos grasos (ácidos grasos C₈ a C₂₄) y de glicerol, los ácidos grasos de los cuales pueden haber largos de cadena variados, siendo posible para las cadenas ser rectas o ramificadas y saturadas o insaturadas; estos aceites son en particular aceite de germen de trigo, aceite de maíz, aceite de maravilla, aceite de karité, aceite de castor, aceite de almendra dulce, aceite de linaza, aceite de macadamia, aceite de damasco, aceite de soya, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de alfalfa, aceite de amapolas, aceite de calabaza de Kuri rojo, aceite de sésamo, aceite de calabaza, aceite de aguacate, aceite de avellana, aceite de semilla de uva, aceite de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de oliva, aceite de centeno, aceite de cártamo, aceite de árbol candil o kukui, aceite de pasiflora o aceite de rosa almizcle;
- alcoholes grasos C₈ a C₂₆, tal como alcohol oleico;
- ácidos grasos que tiene de 12 a 22 átomos de carbono, tal como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico;
- mezclas de los mismos.

Agente activo

Las micropartículas de la presente invención comprenden al menos un agente activo.

El agente activo puede ser seleccionado del grupo que consiste de fragancias, moléculas de fragancia, saborizantes, agentes opacificantes, agentes hidratantes, agentes ablandadores, agentes refrescantes, colorantes, plastificantes, agentes adelgazadores, ingredientes farmacéuticos activos, tintas, pigmentos, ingredientes agroquímicos activos, herbicidas, antisépticos, detergentes, encimas, agentes antiespumantes, agentes blanqueadores, abrillantadores ópticos, biocidas, estabilizantes de UV, antioxidantes, inhibidores de corrosión, fungicidas y agentes antibacterianos.

Se hace mención, pero medio de indicación, de fragancias y moléculas de fragancia, de derivados de terpeno, tal como limoneno, cintronelal, terpineol y mentol.

En algunas realizaciones de la presente invención, el agente activo es una fragancia o una molécula de fragancia.

De acuerdo a una realización de la presente invención, el agente activo no es una feromona ni un agente semioquímico.

Las micropartículas de la presente invención

Las micropartículas de la presente invención comprenden, basado en el peso total de las micropartículas:

- de 1 a 20% o de 1 a 15% o de 1 a 10% en peso de al menos un co-polímero acrílico de tipo HASE como es descrito anteriormente;
- de 4 a 95%, o de 4 a 75% o de 4 a 50% en peso, de al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase Tf₁ variando de 35°C a 90°C, como es descrito anteriormente;
- de 4 a 95% en peso de al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase Tf₂ menor que o igual a 30°C, y
- de 4 a 95%, o de 24 a 95% o de 49 a 95%, en peso de al menos un agente activo como es descrito anteriormente.

En otra realización de la presente invención, la razón de peso del material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase Tf₁ variando de 35°C a 90°C y el material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase Tf₂ menor que o igual a 30°C es entre 1/10 y 10/1.

Las micropartículas de la presente invención pueden ser proporcionadas en la forma de una dispersión acuosa de partículas o pueden ser proporcionadas en forma sólida, es decir en forma de gránulos sólidos (o microcápsulas). De esta manera, la presente invención se relaciona con dispersiones acuosas que comprenden micropartículas como son descritas anteriormente y micropartículas sólidas con una composición como es descrita en la presente memoria descriptiva.

Las dispersiones acuosas de micropartículas pueden comprender de 1 a 70% en peso de micropartículas.

Las micropartículas de la presente invención tienen una composición tal que ellos liberan los contenidos de la carcasa polimérica en respuesta a un cambio en pH, un cambio en temperatura y/o bajo la acción de una fricción y/o bajo la acción del tiempo.

5 Si estas micropartículas no contienen un agente activo, porque son, por ejemplo, con el fin de rendir hidrófobos textiles, el cizallamiento (o fricción) de estas micropartículas tiene como resultado la desestructuración de las partículas. Lo segundo luego libera sus contenidos en la superficie del textil a ser tratado. Los contenidos de las microcápsulas son en este caso elegidos de manera tal de, por ejemplo, ser hechos de manera predominante de materiales de cambio de fase sólido/líquido de una naturaleza grasa (mezcla de tipo cera/aceite).

10 Las micropartículas pueden de manera alternativa contener al menos un agente activo. En este caso, las micropartículas de la presente invención son tal de que hacen posible liberar el agente activo encapsulado en respuesta a un cambio en pH, un cambio en temperatura y/o un cizallamiento/una fricción.

15 Las micropartículas de la presente invención por lo tanto tienen una fuerza mecánica mínima, tal que mantienen su integridad luego de ser preparadas. Es también posible ajustar la composición de las micropartículas de manera de aumentar la resistencia al cizallamiento. De esta manera, de acuerdo a este aspecto, las micropartículas de la presente invención son micropartículas de "fuerza mecánica controlada".

20 Las concentraciones de co-polímero acrílico de tipo HASE, de materiales de cambio de fase y/o de agente activo pueden ser ajustadas de manera de obtener micropartículas que son blandas/rígidas de una extensión mayor o menor de manera de ajustar su resistencia a acciones de cizallamiento.

25 De manera más particular, la cantidad de material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase T_{f2} menor o igual a 30°C es elegido de manera que las microcápsulas que las contienen tienen una fuerza mecánica que puede ser mayor o menor como una función del efecto de liberación deseado (rápido o muy retardado).

30 Las dispersiones o micropartículas de la presente invención pueden ser usadas en el campo de la cosmetología, por ejemplo, para formular lociones, champús, cremas, desodorantes, composiciones de maquillaje o composiciones de cuidado. Se hace mención al respecto en particular de encapsulación de fragancias, aceites esenciales, opacificantes, agentes hidratantes, agentes ablandadores, agentes refrescantes o agentes adelgazadores.

35 Las dispersiones de micropartículas de la presente invención pueden ser usadas en el campo de la industria textil, por ejemplo, en la manufactura de ropas, pantimedias, bajos o guantes. Se puede hacer mención al respecto en particular de la encapsulación de fragancias, agentes adelgazantes, antitranspirantes o agentes antibacterianos. Las dispersiones o micropartículas son luego aplicadas a varios textiles.

40 Las dispersiones o micropartículas de la presente invención pueden ser usadas en el campo de pinturas o tinturas: pigmentos o resinas pueden en particular ser encapsulados.

45 Las micropartículas de la presente invención pueden ser usadas en el campo de la industria del papel (encapsulación de tintas o de moléculas de fragancia) o de la manufactura de detergentes (encapsulación de fragancia, antiespumante o agentes de blanqueado).

De esta manera, las micropartículas sólidas o dispersiones acuosas de micropartículas de la presente invención pueden ser usadas en la preparación de productos cosméticos, agroquímicos, detergentes, de pintura, textiles o de papel.

50 Procedimientos para la preparación de la dispersión de micropartículas y de las micropartículas

Un objeto de la presente divulgación también se relaciona con un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas y con un procedimiento para la preparación de micropartículas que tienen una carcasa polimérica, como es descrita anteriormente. Las micropartículas sólidas de la presente invención son de manera general producidas de una dispersión acuosa de micropartículas.

Las dispersiones acuosas de micropartículas pueden ser preparadas por medio de un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

60 a) preparación de una solución acuosa que comprende:

- al menos un co-polímero acrílico de tipo HASE disuelto en dicha solución acuosa por medio de una base;
- al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase T_{f1} mayor que o igual a 20°C, dicho material de cambio de fase está presente en o ha sido introducido en la solución acuosa a una temperatura mayor que su temperatura de transición de fase T_{f1} ;

- al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase T_{f2} menor que o igual a 30°C, por ejemplo, menor que o igual a 20°C; y
- de manera opcional, al menos un agente activo; y

- 5 b) coacervación del polímero acrílico de tipo HASE de manera de tener como resultado dichas dispersiones acuosas de micropartículas.

10 Cuando el material de cambio de fase sólido/líquido se dice ser "presente en la solución acuosa a una temperatura mayor que su temperatura de transición T_{f1} ", es entendido que todos los constituyentes en la solución acuosa están a una temperatura mayor que la temperatura de transición de fase del material de cambio de fase.

15 Cuando el material de cambio de fase sólido/líquido es descrito como que "ha sido introducido en la solución acuosa a una temperatura mayor que su temperatura de transición de fase T_{f1} ", se entiende que el material ha sido adicionado a una temperatura mayor que su temperatura de transición de fase T_{f1} pero que el agua, la base, el co-polímero de tipo HASE y el agente activo puede estar a una temperatura de menos que esta temperatura de transición de fase T_{f1} . La solución acuosa final que comprende el co-polímero acrílico de tipo HASE, la base, el agente activo y los dos materiales de cambio de fase de esta manera generalmente tienen una temperatura menor que la temperatura de transición de fase T_{f1} .

20 En general, el material de cambio de fase sólido/líquido tiene una temperatura de transición de fase T_{f1} mayor que o igual a 20°C, sólo o como una mezcla con el agente activo y el segundo material de cambio de fase (que tiene una temperatura de transición de fase T_{f2} menor que o igual a 30°C), es calentado a una temperatura mayor que su temperatura de transición de fase T_{f1} e introducido a una temperatura mayor que su temperatura de transición de fase T_{f1} en una solución acuosa que comprende los otros constituyentes de las microcápsulas, esta solución acuosa de
25 manera general tiene una temperatura menor que la temperatura de transición de fase T_{f1} del material de cambio de fase.

30 En la etapa a), la base adicionada en una cantidad que hace posible disolver el co-polímero acrílico de tipo HASE en la solución acuosa.

La base empleada en el procedimiento es de manera típica una base orgánica o inorgánica. La base puede, por ejemplo, ser seleccionada de hidróxido de sodio, amoníaco, hidróxido de potasio y 2-amino-2-metil-1-propanol.

35 Las publicaciones por *Jenkins et al., 2002 (J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 1195 – 1204)* y *Horiuchi et al., 1998 (Can. J. Chem., 76, 1779 – 1787)* describen el fenómeno de disolución de polímeros HASE durante la adición de una base.

De acuerdo a realizaciones de la invención, la cantidad de base usada para disolver el co-polímero es tal que el pH de la solución acuosa es mayor que o igual a 6,5, o mayor que o igual a 7, o mayor que o igual a 7,5.

40 De acuerdo con otras realizaciones de la invención, como una función del tipo de base usada, en particular si la base usada es hidróxido de sodio, la cantidad de base usada para disolver el co-polímero es tal que la razón molar (n_{OH^-}/n_{COOH}) del número de grupos hidroxilo contribuidos por la base (n_{OH^-}) al número de grupos carboxilo llevados por el co-polímero acrílico de tipo HASE (n_{COOH}) es mayor que 0,3, o mayor que 0,4, o mayor que 0,45 y de manera preferida menor que 1,2. El número de grupos carboxilo llevados por el co-polímero de tipo HASE puede ser
45 determinado por medio de procedimientos conocidos por una persona experta en la materia, tal como por medio de titulación.

De acuerdo a realizaciones de la invención, la solución acuosa de la etapa a) es preparada con mezclado.

50 La etapa de la coacervación del polímero acrílico de tipo HASE tiene como resultado las dispersiones acuosas de micropartículas (etapa b)) es llevado a cabo una vez que la solución acuosa está a una temperatura inferior que la temperatura de transición de fase del material de cambio de fase T_{f1} , es decir luego del enfriamiento de la solución acuosa.

55 La coacervación puede ser llevada a cabo por medio de la adición de sales, tal como cloruros de sodio, o de manera alternativa por medio de la adición de un ácido.

60 En algunas realizaciones de la etapa b) del procedimiento, la coacervación es llevada a cabo por medio de la adición de un ácido. El ácido empleado en el procedimiento puede en particular ser elegido de un ácido orgánico o inorgánico. De manera más particular, el ácido puede ser elegido de ácido fosfórico, ácido hidroc্লórico, ácido acético, ácido cítrico, ácido D-glucónico, ácido glutámico y ácido ascórbico.

65 En algunas realizaciones de la etapa b) del procedimiento, la cantidad de ácido usado para llevar a cabo la coacervación es tal que el pH de la dispersión es menor que o igual a 6,5 o menor que o igual a 6,3.

En otras realizaciones de la etapa b) del procedimiento, como una función del tipo de ácido usado, en particular si el ácido usado es ácido acético, la cantidad de ácido adicionado es tal que la razón molar ($n_{H_3O^+}/n_{COOH}$) del número

de protones contribuidos por medio del ácido (nH_3O^+) al número de grupos carboxilo llevados por el co-polímero acrílico de tipo HASE (nCOOH) es mayor que 0,1, o mayor que 0,15, o mayor que 0,2 y menor que 1.

De acuerdo a realizaciones de la invención, la adición de sal o de ácido es llevado a cabo con mezclado.

5 La coacervación (o precipitación del polímero acrílico de tipo HASE hace posible formar una carcasa polimérica que constituye la carcasa externa de las micropartículas.

10 En algunas realizaciones, la solución acuosa comprende el co-polímero acrílico disuelto de tipo HASE, el agente activo y el material de cambio de fase sólido/líquido (etapa a)) es preparado de acuerdo con las siguientes etapas:

a1) preparación de una solución acuosa que comprende el co-polímero acrílico de tipo HASE disuelto por medio de una base;

15 a2) preparación de una mezcla que comprende el agente activo y el material de cambio de fase, dicha mezcla preparada a una temperatura mayor que la temperatura de transición de fase del material de cambio de fase o calentado de manera subsecuente a una temperatura mayor que la temperatura de transición de fase del material de cambio de fase; y

20 a3) introducción de la mezcla, por ejemplo, con mezclado, obtenido en la etapa a2) a la solución acuosa obtenida en la etapa a1).

Se observa que, de acuerdo a estas realizaciones, durante la etapa a3):

25 - la mezcla obtenida en la etapa a2) es a una temperatura mayor que la temperatura de transición de fase del material de cambio de fase, por ejemplo, a una temperatura entre la temperatura de transición de fase del material de cambio de fase y la temperatura de calentamiento de la mezcla a2);

30 - la solución acuosa obtenida en la etapa a1) es a una temperatura menor que la temperatura de transición de fase del material de cambio de fase.

De acuerdo a realizaciones de la invención, la introducción de la mezcla obtenida en la etapa a2) a la solución acuosa obtenida en la etapa a1) es llevada a cabo con mezclado.

35 En otras realizaciones, la solución acuosa que comprende el co-polímero acrílico de tipo HASE disuelto, el agente activo y el material de cambio de fase sólido/líquido (etapa a)) puede ser preparada de acuerdo a las siguientes etapas:

a1) preparación de una solución acuosa que comprende el co-polímero acrílico de tipo HASE disuelto por medio de una base, al menos un agente activo y al menos un material de cambio de fase; y

40 a2) calentar la solución acuosa obtenida en la etapa a1) a una temperatura mayor que la temperatura de transición del material de cambio de fase.

45 De acuerdo con realizaciones de la invención, la solución acuosa es preparada (etapa a1)) con mezclado o es mezclado luego de ser preparada. En este caso, puede ser mezclado antes, durante o después de calentar (etapa a2)), pero previo a llevar a cabo la etapa b).

50 De acuerdo a estas realizaciones, el orden de introducción del co-polímero de tipo HASE, de la base, del agente activo y del material de cambio de fase de manera de tener como resultado la solución acuosa de la etapa a1) no es importante.

De esta manera el co-polímero acrílico de tipo HASE, el agua y la base pueden ser mezclados juntos en la primera etapa. Una segunda mezcla que comprende el material de cambio de fase y el agente activo puede ser adicionada a esta mezcla, de manera de obtener la solución acuosa de la etapa a1).

55 De manera alternativa, el co-polímero de tipo HASE, el agua, el material de cambio de fase y el agente activo pueden ser mezclados juntos, sin la etapa preliminar de submezclar, para entregar la solución acuosa de la etapa a1).

60 De esta manera, de acuerdo con la presente invención, las dispersiones acuosas de partículas pueden ser preparadas por medio de un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a1) preparación de una solución acuosa que comprende una base y al menos un co-polímero acrílico de tipo HASE, de manera más particular un co-polímero de tipo HASE como es descrito anteriormente;

65 a2) preparación de una mezcla que comprende al menos un agente activo y al menos los dos materiales de cambio de fase, dicha mezcla preparada a una temperatura mayor que la temperatura de transición de fase

T_{f1} del material de cambio de fase (la temperatura de transición de fase T_{f1} el cual es mayor que o igual a 20°C);

a3) introducción de la mezcla obtenida en la etapa a2) a la solución acuosa obtenida en la etapa a1); y

b) coacervación del co-polímero acrílico de tipo HASE de manera de tener como resultado las dispersiones acuosas de las partículas.

De manera alternativa, las dispersiones acuosas de las partículas de la presente divulgación pueden ser preparadas por medio de un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a1) preparación de una solución acuosa que comprende una base, al menos un agente activo, al menos los dos materiales de cambio de fase y al menos un co-polímero acrílico de tipo HASE, de manera más particular un co-polímero de tipo HASE como es descrito anteriormente;

a2) calentar la solución acuosa obtenida en la etapa a1) a una temperatura mayor que la temperatura T_{f1} del material de cambio de fase (la temperatura de transición de fase T_{f1} que es mayor que o igual a 20°C); y

b) coacervación del co-polímero acrílico de tipo HASE de manera de tener como resultado las dispersiones acuosas de partículas.

Se pueden obtener micropartículas sólidas luego del secado de las dispersiones de micropartículas obtenidas en la etapa b).

El co-polímero acrílico de tipo HASE, los materiales de cambio de fase y el agente activo empleado en los procedimientos de la presente invención pueden ser como es descrito en la descripción de la presente invención.

Los procedimientos usados en la preparación de las micropartículas de la presente invención son amigables con el medio ambiente debido a que no se hace uso de solventes orgánicos.

Uso de la dispersión o de las micropartículas

Un objeto de la presente invención también se relaciona con el uso de micropartículas de acuerdo con la invención o de dispersiones acuosas de micropartículas de acuerdo a la invención en la preparación de productos cosméticos, agroquímicos, de pintura, textiles, detergentes o de papel.

Otro objeto de la presente invención se relaciona con el uso de micropartículas de acuerdo a la invención o de dispersiones acuosas de micropartículas de acuerdo con la invención para rendir textiles hidrofóbicos.

Otro objeto más de la presente invención se relaciona con el uso de micropartículas de acuerdo a la invención o de dispersiones acuosas de micropartículas de acuerdo a la invención para liberar un agente activo en respuesta a un cambio en pH, un cambio en temperatura y/o a fricciones y/o a lo largo del tiempo.

La presente invención también se relaciona con un agente de hidrofobización para textiles que consiste de micropartículas de acuerdo con la invención o de dispersiones acuosas de micropartículas de acuerdo con la invención.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de una dispersión de micropartículas de acuerdo a la invención sin un principio activo.

Preparación del co-polímero acrílico HASE

El co-polímero acrílico de acuerdo a la invención se prepara de acuerdo con procedimientos conocidos por una persona experta en la materia por medio de un agente de transferencia de cadena de tipo mercaptano.

Este co-polímero está hecho de:

35,5% en peso de ácido metacrílico,
52,4% en peso de acrilato de etilo,
12,0% en peso de un macromonomero de fórmula (I) en la que:

- m y p = 0,

- $n = 30$,
- R representa un éster metacrílico,
- R' representa una cadena de hidrocarburo ramificada que comprende 12 átomos de carbono.

5 **Ensayo 1-1: Preparación de una dispersión de micropartículas de acuerdo con la presente invención**

Preparación de una solución acuosa

10 7,5 g del co-polímero HASE (polimerizado a 30,8% en agua) son disueltos en 59,25 g de agua en la presencia de 3,8 g de 10% de solución de hidróxido de sodio por medio de mezclado en un mezclador mecánico a una temperatura de 40°C.

15 15,75 g de cera de parafina vendida por Sigma-Aldrich bajo la referencia Paraffin Wax 327204 ($T_{f1} = 53$ a 57°C) son mezclados con 47,25 g de aceite de maravilla comercial ($T_{f2} < 0^{\circ}\text{C}$). La mezcla se agita y se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 90°C .

La mezcla de cera de parafina líquida/aceite de maravilla (a una temperatura de entre T_{f1} y 80°C) es introducida en una solución acuosa del co-polímero HASE usando una bomba peristáltica.

20 Coacervación

6,44 g de H_3PO_4 al 4% son adicionados a la solución acuosa de co-polímero HASE al que la mezcla de cera de parafina/aceite de maravilla ha sido adicionada. Una dispersión que es de color blanco con un pH de 6,2, el diámetro D50% de las partículas del cual es $5,3\ \mu\text{m}$.

25

Ensayo 1-2: Preparación de una dispersión de micropartículas fuera de la invención

Preparación de una solución acuosa

30 15 g del co-polímero HASE (polimerizado al 30,8% en agua) son disueltos en 118 g de agua en la presencia de 7,62 g de solución de hidróxido de sodio al 10% por medio de mezclado en un mezclador mecánico a una temperatura de 40°C .

35 126 g de cera de parafina vendida por Sigma-Aldrich bajo la referencia Paraffin Wax 327204 ($T_{f1} = 53$ a 57°C) son mezclados y calentados a una temperatura de aproximadamente 90°C .

La cera de parafina líquida (a una temperatura de entre T_{f1} y 80°C) es introducida en la solución acuosa de co-polímero HASE usando una bomba peristáltica.

40 Coacervación

12,88 g de una solución de H_3PO_4 al 4% son adicionados a la solución acuosa de co-polímero HASE al que la cera de parafina ha sido adicionada. Bajo estas condiciones, grumos son obtenidos; no es posible obtener una dispersión de micropartículas como en el ensayo 1-1.

45

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de dos dispersiones de micropartículas de acuerdo con la invención sin un ingrediente activo.

50

Preparación del co-polímero acrílico HASE

El co-polímero acrílico de acuerdo con la invención se prepara de acuerdo con procedimientos conocidos por una persona experta en la materia por medio de un agente de transferencia de cadena de tipo mercaptano.

55

Este co-polímero está hecho de:

35,5% en peso de ácido metacrílico,
52,4% en peso de acrilato de etilo,
60 12,0% en peso del macromonomero de fórmula (I) en la que:

- m y $p = 0$,
- $n = 30$,
- R representa un éster metacrílico,
- R' representa una cadena de hidrocarburo ramificada que comprende 12 átomos de carbono.

65

Ensayo 2-1: Preparación de una dispersión de micropartículas de acuerdo a la presente invención

Preparación de una solución acuosa

7,5 g del co-polímero HASE (polimerizado al 30,8% en agua) son disueltos en 59,25 g de agua en la presente de 3,8 g de solución de hidróxido de sodio al 10% por medio de mezclado en un mezclador mecánico a una temperatura de 40°C.

15,75 g de cera de abejas vendida por Sigma-Aldrich ($T_{f1} = 61$ a 65°C) son mezclados con 47,25 g de aceite de maravilla comercial. La mezcla se agita y se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 80°C .

Esta mezcla ternaria líquida (a una temperatura de entre T_{f1} y 80°C) es introducida en la solución acuosa de co-polímero HASE usando una bomba peristáltica.

Coacervación

6,44 g de solución de H_3PO_4 al 4% son adicionados a la solución acuosa de co-polímero HASE al que la mezcla ternaria líquida ha sido adicionada. Una dispersión que es de color blanco es obtenida.

Ensayo 2-2: Preparación de una dispersión de micropartículas de acuerdo a la presente invención

Preparación de una solución acuosa

7,5 g del co-polímero HASE (polimerizado al 30,48% en agua) son disueltos en 59,25 g de agua en la presencia de 3,8 g de solución de hidróxido de sodio al 10% por medio del mezclado en un mezclador mecánico a una temperatura de 40°C .

15,75 g de cera de abeja siliconilo vendido por Koster Keunen ($T_{f1} = 75^{\circ}\text{C}$) son mezclados con 47,25 g de aceite de silicona vendido por VWR ($T_{f2} < 0^{\circ}\text{C}$). La mezcla se agita y se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 90°C .

Esta mezcla ternaria líquida (a una temperatura de entre T_{f1} y 80°C) es introducida en la solución acuosa del co-polímero HASE usando una bomba peristáltica.

Coacervación

6,44 g de una solución H_3PO_4 al 4% son adicionados a la solución acuosa de co-polímero HASE al que la mezcla ternaria líquida ha sido adicionada. Una dispersión que es de color blanco es obtenida.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación de dos dispersiones de micropartículas de acuerdo con la invención con terpineol como ingrediente activo.

Preparación del co-polímero acrílico HASE

El co-polímero acrílico de acuerdo con la invención se prepara de acuerdo con procedimientos conocidos por una persona experta en la materia por medio de un agente de transferencia de cadena de tipo mercaptano.

Este co-polímero está hecho de:

35,5% en peso de ácido metacrílico,
52,4% en peso de acrilato de etilo,
12,0% en peso de un macromonomero de fórmula (I) en la que:

- m y p = 0,
- n = 30,
- R representa un éster metacrílico,
- R' representa una cadena de hidrocarburo ramificada que comprende 12 átomos de carbono.

Ensayo 3-1: Preparación de una dispersión de micropartículas de acuerdo a la presente invención

Preparación de una solución acuosa

7,5 g del co-polímero HASE (polimerizado al 30,8% en agua) son disueltos en 59,25 g de agua en la presencia de 3,8 g de solución de hidróxido de sodio al 10% por medio de mezclado en un mezclador mecánico a una temperatura de 40°C .

7,88 g de cera de parafina vendida por Sigma-Aldrich ($T_{f1} = 53$ a 57°C) son mezclados con 7,88 g de aceite de maravilla comercial y 47,25 g de terpineol (Sigma-Aldrich). La mezcla se agita y se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 80°C .

- 5 Esta mezcla ternaria líquida (a una temperatura de entre T_{f1} y 80°C) es introducida en una solución acuosa de co-polímero HASE usando una bomba peristáltica.

Coacervación

- 10 6,44 g de una solución H_3PO_4 al 4% son adicionados a la solución acuosa de co-polímero HASE al que la mezcla ternaria líquida ha sido adicionada. Una dispersión que es de color blanco, el diámetro de partícula $D_{50\%}$ del cual es $2,73\ \mu\text{m}$, es obtenida.

Ensayo 3-2: Preparación de una dispersión de micropartículas fuera de la invención

15

Preparación de una solución acuosa

- 20 7,5 g del co-polímero HASE (polimerizado a un 30,8% en agua) son disueltos en 59,25 g de agua en la presencia de 3,8 g de solución de hidróxido de sodio al 10% por medio de mezclado en un mezclador mecánico a una temperatura de 40°C .

15,75 g de cera de parafina vendida por Sigma-Aldrich ($T_{f1} = 53$ a 57°C) son mezclados con 47,25 g de terpineol (Sigma-Aldrich). La mezcla se agita y se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 80°C .

- 25 Esta mezcla ternaria líquida (a una temperatura de entre T_{f1} y 80°C) es introducida en la solución acuosa de co-polímero HASE usando una bomba peristáltica.

Coacervación

- 30 6,44 g de una solución H_3PO_4 al 4% son adicionados a la solución acuosa de co-polímero HASE al que la mezcla ternaria líquida ha sido adicionada. Grumos, el diámetro $D_{50\%}$ de $29,7\ \mu\text{m}$, es obtenido.

REIVINDICACIONES

1. Micropartículas que tienen una carcasa polimérica, que comprende, basado en el peso total de las micropartículas:

- 5 a) de 1 a 20% en peso de al menos un co-polímero acrílico de tipo HASE que comprende:
- al menos un monómero aniónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo;
 - al menos un monómero no iónico hidrofóbico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado; y
 - 10 - al menos un macromonómero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y una cadena de hidrocarburo hidrofóbica;
- b) de 4 a 95% en peso de al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase T_{f1} variando de 35°C a 90°C, seleccionado dentro las ceras de origen natural, ceras de origen sintético o mezclas de las mismas;
- 15 c) de 4 a 95% en peso de al menos un material de cambio de fase sólido/líquido que tiene una temperatura de transición de fase T_{f2} menor que o igual a 30°C, por ejemplo menor que o igual a 20°C, seleccionado dentro el grupo que consiste de aceites vegetales, alcoholes grasos, ácidos grasos y mezclas de los mismos; y
- 20 d) de manera opcional, de 4 a 95% en peso de un agente activo seleccionado del grupo que consiste de moléculas de fragancia, saborizantes, agentes opacificantes, agentes hidratantes, agentes ablandadores, agentes refrescantes, tinturas, plastificantes, agentes adelgazantes, ingredientes activos farmacéuticos, tintas, pigmentos, ingredientes activos agroquímicos, herbicidas, antisépticos, detergentes, enzimas, agentes antiespumantes, agentes blanqueadores, abrillantadores ópticos, biocidas, estabilizantes de UV, antioxidantes, inhibidores de corrosión, fungicidas y agentes antibacterianos.
- 25

2. Micropartículas de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el material es elegido de ceras de origen natural, ceras de origen sintético o mezclas de las mismas, que tiene una temperatura de transición de fase T_{f1} variando de 35°C a 80°C, ventajosamente de 35 a 70°C.

30

3. Micropartículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el co-polímero acrílico de tipo HASE comprende, basado en el peso total de dicho co-polímero:

- 35 i) de 20% a 65% en peso de al menos un monómero aniónico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y un grupo carboxilo;
- ii) de 35% a 75% en peso de al menos un monómero no iónico hidrofóbico que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado; y
- 40 iii) de 0,5% a 15% en peso de al menos un macromonómero asociativo alcoxilado que tiene un grupo vinilo capaz de ser polimerizado y que tiene una cadena de hidrocarburo hidrofóbica.

4. Micropartículas de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el al menos un macromonómero asociativo alcoxilado iii., del co-polímero acrílico de tipo HASE tiene una fórmula (I):

45



en la que:

50

- A representa una cadena de polímero que consiste de:

- m unidades de óxido de alquileo de fórmula $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$ con R_1 representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y m variando de 0 a 150,
- 55 - p unidades de óxido de alquileo de fórmula $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$ con R_2 representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 carbonos, y p variando de 0 a 150,
- n unidades de óxido de etileno con n variando de 0 a 150,

en la que $m+n+p > 4$ y en la que las unidades de óxido de alquileo de fórmula $-\text{CH}_2\text{CHR}_1\text{O}-$, las unidades de óxido de alquileo de fórmula $-\text{CH}_2\text{CHR}_2\text{O}-$ y las unidades de óxido de etileno están en bloques, alternados o de manera aleatoria;

60

- R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo ésteres acrílicos, metacrílicos, maleicos, itacónicos o crotónicos; y

65

- R' representa una cadena de hidrocarburo recta o ramificada que comprende de 6 a 40 átomos de carbono o un grupo ciclo alquilo o arilo sustituido o sin sustituir que comprende de 6 a 100 átomos de carbono.

5. Micropartículas de acuerdo a la reivindicación 4, en las que el macromonomero asociativo alcoxilado iii., de fórmula (I) es tal que:

- 5 - m y p representan 0, de manera respectiva,
 - n varía de 15 a 150,
 - R representa un radical que contiene un grupo insaturado capaz de ser polimerizado que pertenece al grupo de ésteres acrílicos, metacrílico, maleico, itacónico o crotónico; y
10 - R' representa una cadena de hidrocarburo recta que comprende de 8 a 22 átomos de carbono o una cadena de alquilo ramificada que comprende de 12 a 20 átomos de carbono.

6. Dispersión acuosa caracterizada porque comprende micropartículas de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

- 15 7. Uso de las micropartículas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 o de dispersiones acuosas de micropartículas de acuerdo con la reivindicación 6, para hacer textiles hidrofóbicos.

8. Uso de las micropartículas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 o de dispersiones acuosas de micropartículas de acuerdo a la reivindicación 6, para liberar un agente activo en respuesta a un cambio en pH, un cambio en
20 temperatura y/o fricciones.