

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 874**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

B01J 13/18 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2017 PCT/EP2017/081227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2018 WO18100179**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2017 E 17818456 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2020 EP 3548529**

54 Título: **Procedimiento de preparación de microcápsulas de tamaño controlado que comprende una etapa de fotopolimerización**

30 Prioridad:

01.12.2016 FR 1661787

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

21.06.2021

73 Titular/es:

**CALYXIA (100.0%)
2 Avenue des Orangers
94380 Bonneuil-sur-Marne, FR**

72 Inventor/es:

**WALTERS, JAMIE y
DEMOULIN, DAMIEN**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 834 874 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

Procedimiento de preparación de microcápsulas de tamaño controlado que comprende una etapa de fotopolimerización

5

[0001] La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de microcápsulas de tamaño controlado que comprende una etapa de fotopolimerización.

[0002] En numerosas industrias, especialmente las industrias química, cosmética, agroquímica, de pintura o de carburantes y lubricantes, es importante encapsular y aislar un material activo del medio que lo rodea, con el fin de proteger el activo frente a la hidrólisis, la degradación térmica, la oxidación u otros procedimientos que pueden reducir el rendimiento del activo. Además, numerosas aplicaciones en estas industrias exigen que las cápsulas producidas tengan un intervalo de tamaño estrecho normalmente en la gama del micrómetro (en particular entre 0,1 μm y 20 μm) por ejemplo para tener un mejor control sobre su rendimiento global.

15

[0003] La problemática relacionada con el aislamiento de un activo del medio que lo rodea con el fin de mejorar el rendimiento de los activos es un campo relativamente nuevo para un cierto número de industrias. En la mayor parte de las industrias no biológicas, las pérdidas de rendimiento asociadas con factores como la hidrólisis, la degradación térmica, la oxidación y la reactividad cruzada se resuelven aumentando la concentración de la materia activa para alcanzar el nivel deseado de rendimiento, lo que aumenta el coste y genera además otros problemas asociados al producto formado a partir de dichos procedimientos.

20

[0004] En estos últimos años se ha desarrollado un gran número de procedimientos de encapsulación y se han documentado en la bibliografía, entre los que se incluyen el secado por atomización, la evaporación de disolvente, la polimerización de interfaz y la extrusión centrífuga, entre otros muchos. Sin embargo, para los procedimientos de encapsulación a escala industrial predominan las técnicas de emulsión. Dichos procedimientos han recurrido a una etapa que forma una emulsión de un aceite hidrófobo o de una fase cérea, dispersada en un medio acuoso o alternativamente una fase acuosa, dispersada en un aceite hidrófobo o un medio céreo. Las dos fases son emulsionadas usando un homogeneizador o un recipiente agitado equipado con caminos en zigzag y estabilizado usando tensioactivos, lípidos o emulsionantes poliméricos. Como variante puede usarse una reacción en la interfaz entre las dos fases para la formación de una envoltura de polímero.

30

[0005] Sin embargo, estos sistemas producen emulsiones y cápsulas que son polidispersas o de tamaño demasiado elevado (por encima de 20 μm).

35

[0006] Además, estos sistemas requieren el uso de agua para formar una de las fases. También requieren el uso de tensioactivos o emulsionantes similares para estabilizar la emulsión, que presentan el inconveniente de que pueden reaccionar con el encapsulante o suministrar contaminantes en las diferentes fases.

[0007] La presente invención tiene por objeto suministrar cápsulas que contienen un activo mediante la implementación de un procedimiento en masa con el fin de satisfacer los volúmenes para responder a las demandas de las industrias no biológicas.

40

[0008] La presente invención tiene también por objeto suministrar un procedimiento de encapsulación por doble emulsión que permite obtener cápsulas de tamaño controlado, en particular de tamaño inferior a 20 μm , e incluso 5 μm .

45

[0009] La presente invención tiene también por objeto suministrar un procedimiento de encapsulación de activos que puede implementarse en ausencia de agua y/o de tensioactivos y de emulsionantes.

50

[0010] Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de microcápsulas sólidas que comprende las etapas siguientes:

50

a) la adición con agitación de una composición C1, que comprende al menos un activo, en una composición polimérica fotoreticulable C2, de manera que las composiciones C1 y C2 no son miscibles entre sí, por la que se obtiene una emulsión (E1) que comprende gotas de composición C1 dispersadas en la composición C2;

55

b) la adición con agitación de la emulsión (E1) en una composición C3, de manera que las composiciones C2 y C3 no son miscibles entre sí, siendo la viscosidad de la composición C3 superior a la viscosidad de la emulsión (E1), y siendo superior a 2.000 mPa.s a 25°C, por la que se obtiene una emulsión doble (E2) que comprende gotas dispersadas en la composición C3;

60

c) la aplicación de una cizalla a la emulsión (E2), siendo dicha velocidad de cizalla aplicada inferior a 1.000 s⁻¹, por la que se obtiene una emulsión doble (E3) que comprende gotas de tamaño controlado dispersadas en la composición C3; y

d) la fotopolimerización de la composición C2, por la que se obtienen microcápsulas sólidas dispersadas en la composición C3.

65

[0011] El procedimiento de la invención permite así la producción a escala industrial de poblaciones de gotas de emulsión doble de tamaño controlado y en particular inferior a 20 µm. El control del tamaño de las cápsulas obtenidas por el procedimiento de la invención se debe en particular al control de la viscoelasticidad de las composiciones C2 y C3.

[0012] El procedimiento de la invención permite la producción de cápsulas de tamaño controlado mediante la implementación de una etapa de fotopolimerización, en particular de reticulación UV, de la fase intermedia de la doble emulsión. Esta etapa de fotopolimerización permite en particular solidificar la capa intermedia de las cápsulas y elimina así toda coalescencia.

[0013] Preferentemente, las microcápsulas obtenidas según el procedimiento de la invención tienen un diámetro medio (medido por microscopía óptica o por MET o por técnica de difusión de la luz) comprendido entre 0,1 µm y 20 µm, y preferentemente entre 1 µm y 20 µm.

Etapas a)

[0014] Durante la etapa a), se añade una composición C1 a una composición polimérica fotorreticulable C2, efectuándose esta etapa con agitación, lo que significa que la composición C2 se agita, normalmente de forma mecánica, mientras se añade la composición C1, y ello con el fin de emulsionar la mezcla de las composiciones C1 y C2.

[0015] La adición de la composición C1 en la composición C2 se efectúa normalmente gota a gota.

[0016] Durante la etapa a), la composición C1 está a una temperatura comprendida entre 0°C y 100°C, preferentemente entre 10°C y 80°C, y preferentemente entre 15°C y 60°C. Durante la etapa a), la composición C2 está a una temperatura comprendida entre 0°C y 100°C, preferentemente entre 10°C y 80°C, y preferentemente entre 15°C y 60°C.

[0017] En las condiciones de adición de la etapa a), las composiciones C1 y C2 no son miscibles entre sí, lo que significa que la cantidad (en peso) de la composición C1 capaz de ser solubilizada en la composición C2 es inferior o igual al 5%, preferentemente inferior al 1%, y preferentemente inferior al 0,5%, con respecto al peso total de la composición C2, y que la cantidad (en peso) de la composición C2 capaz de ser solubilizada en la composición C1 es inferior o igual al 5%, preferentemente inferior al 1%, y preferentemente inferior al 0,5%, con respecto al peso total de la composición C1.

[0018] Así, cuando la composición C1 entra en contacto con la composición C2 con agitación, se dispersa en forma de gotas, llamadas gotas simples.

[0019] La inmiscibilidad entre las composiciones C1 y C2 permite asimismo evitar la migración del activo de la composición C1 hacia la composición C2.

[0020] La composición C2 se agita de manera que forme una emulsión que comprende gotas de composición C1 dispersadas en la composición C2. Esta emulsión también se denomina «emulsión simple» o emulsión C1-en-C2.

[0021] Para implementar la etapa a), se puede usar cualquier tipo de agitador usado habitualmente para formar emulsiones, como, por ejemplo, un agitador mecánico de palas, un emulsionador estático, un homogeneizador de ultrasonidos, un homogeneizador de membrana, un homogeneizador de alta presión, un molino coloidal, un dispersor con alto poder de cizalla o un homogeneizador de alta velocidad.

Composición C1

[0022] La composición C1 comprende al menos un activo A. Esta composición C1 sirve de vehículo al activo A en el procedimiento de la invención, en las gotas formadas durante el procedimiento de la invención y las cápsulas sólidas obtenidas.

[0023] Según una primera variante del procedimiento de la invención, la composición C1 es monofásica, es decir, que se trata del activo A puro o bien de una solución que comprende el activo A en forma solubilizada.

[0024] Según una realización, el activo se solubiliza en la composición C1.

[0025] Según esta variante, la composición C1 consiste normalmente en una solución del activo A en una solución acuosa, o un disolvente orgánico, o una mezcla de disolventes orgánicos, estando el activo A presente según un contenido en masa comprendido entre el 1% y el 99%, con respecto a la masa total de la composición C1. El activo A puede estar presente según un contenido en masa comprendido entre el 5% y el 95%, entre el 10% y el 90%, entre

el 20% y el 80%, entre el 30% y el 70% o entre el 40% y el 60%, con respecto a la masa total de la composición C1.

[0026] Según una realización, la composición C1 consiste en el activo A.

5 **[0027]** Según otra realización de la invención, la composición C1 es una composición bifásica, lo que significa que el activo se dispersa, en forma líquida o en forma sólida, en la composición C1 y no se solubiliza totalmente en dicha composición C1.

10 **[0028]** Según una realización, el activo se dispersa en forma de partículas sólidas en la composición C1.

[0029] Según esta realización, la composición C1 puede consistir en una dispersión de partículas sólidas del activo en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes orgánicos.

15 **[0030]** Según esta realización, la composición C1 puede consistir en una dispersión de partículas sólidas del activo en una fase acuosa, que comprende agua y opcionalmente disolventes orgánicos hidrófilos.

[0031] El activo usado es, por ejemplo:

- 20 - un reticulante, un endurecedor, un catalizador orgánico o metálico (como, por ejemplo, un complejo organometálico o inorganometálico de platino, paladio, titanio, molibdeno, cobre, zinc) usado para polimerizar formulaciones de polímero, de elastómero, de caucho, de pintura, de adhesivo, de junta, de mortero, de barniz o de revestimiento;
- un colorante o un pigmento destinado a las formulaciones de elastómeros, de pintura, de revestimiento, de adhesivo, de junta, de mortero o de papel;
- 25 - una fragancia (en el sentido de la lista de moléculas establecida por la International Fragrance Association (IFRA) y disponible en el sitio de internet www.ifraorg.org) destinado a los productos detergentes como las lejías, productos de cuidado del hogar, productos cosméticos y de cuidado personal, productos textiles y revestimientos;
- un aroma, una vitamina, un aminoácido, una proteína, un lípido, un probiótico, un antioxidante, un corrector de pH, un conservante para compuestos alimentarios y la alimentación animal;
- 30 - un suavizante, un acondicionador para los productos detergentes, las lejías, los cosméticos y los productos de cuidado personal. A este respecto, los activos que pueden usarse se enumeran por ejemplo en las patentes US 6 335 315 y US 5 877 145;
- un agente antialteración de color (como, por ejemplo, un derivado de amonio), un agente antiespumante (como, por ejemplo, un etoxilato de alcohol, un sulfonato de alquilbenceno, un etoxilato de polietileno, un alquiletoxilsulfato o alquilsulfato) destinado a los productos detergentes y las lejías y los productos de cuidado del hogar;
- 35 - un agente blanqueador, también denominado activador de color (como, por ejemplo, un derivado de estilbeno, un derivado de cumarina, un derivado de pirazolina, un derivado de benzoxazol o un derivado de naftalimida) destinado a los productos detergentes, las lejías, los cosméticos y los productos de cuidado personal;
- un compuesto biológicamente activo tal como una enzima, una vitamina, una proteína, un extracto vegetal, un agente emoliente, un agente desinfectante, un agente antibacteriano, un agente anti-UV, un medicamento destinado a productos cosméticos y de cuidado personal y a productos textiles. Entre estos compuestos biológicamente activos se pueden citar: las vitaminas A, B, C, D y E, el ácido paraaminobenzoico, los ácidos alfa-hidroxilados (como el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido málico, el ácido tártrico o el ácido cítrico), el alcanfor, las ceramidas, los polifenoles (como los flavonoides, el ácido fenólico, el ácido elágico, el tocoferol, el ubiquinol),
- 40 la hidroquinona, el ácido hialurónico, el isoestearato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, la oxibenzona, el pantenol, la prolina, el retinol, el palmitato de retinilo, el ácido salicílico, el ácido sórbico, el sorbitol, el triclosano y la tirosina;
- un agente desinfectante, un agente antibacteriano, un agente anti-UV, destinado a pinturas y revestimientos;
- 45 - un fertilizante, un herbicida, un insecticida, un pesticida, un fungicida, un repelente o un desinfectante destinado a productos agroquímicos;
- un agente ignífugo, también denominado retardante de llama (como, por ejemplo, un poliol bromado como el tetrabromobisfenol A, un compuesto organofosforado halogenado o no halogenado, un compuesto clorado, un trihidrato de aluminio, un óxido de antimonio, un borato de zinc, un fósforo rojo, una melamina, o un dihidróxido de magnesio), destinado a materiales plásticos, revestimientos, pinturas y productos textiles;
- 50 - un cristal fotónico o un fotocromóforo destinado pinturas, revestimientos y materiales poliméricos que forman las pantallas curvas y flexibles;
- un producto conocido por el experto en la materia con el nombre de materiales de cambio de fase (PCM, de Phase Change Materials) capaces de absorber o restituir el calor cuando experimentan un cambio de fase, destinados al almacenamiento de energía. Se describen ejemplos de PCM y de sus aplicaciones en "A review on phase change energy storage: materials and applications", Farid y col., Energy Conversion and Management, 2004, 45(9-10), 1597-1615. Como ejemplos de PCM, se puede citar las sales fundidas de fosfato de aluminio, el carbonato de amonio, el cloruro de amonio, el carbonato de cesio, el sulfato de cesio, el citrato de calcio, el cloruro de calcio, el hidróxido de calcio, el óxido de calcio, el fosfato de calcio, el sacarato de calcio, el sulfato de calcio, el fosfato de cerio, el fosfato de hierro, el carbonato de litio, el sulfato de litio, el cloruro de magnesio, el sulfato de magnesio, el cloruro de manganeso, el nitrato de manganeso, el sulfato de manganeso, el acetato de potasio, el
- 55
- 60
- 65

- carbonato de potasio, el cloruro de potasio, el fosfato de potasio, el carbonato de rubidio, el sulfato de rubidio, el estirenoborato de disodio, el acetato de sodio, el bicarbonato de sodio, el bisulfato de sodio, el citrato de sodio, el cloruro de sodio, el hidróxido de sodio, el nitrato de sodio, el percarbonato de sodio, el persulfato de sodio, el fosfato de sodio, el propionato de sodio, el seleniato de sodio, el silicato de sodio, el sulfato de sodio, el telurato de sodio, el tiosulfato de sodio, el hidrofosfato de estroncio, el acetato de zinc, el cloruro de zinc, el tiosulfato de sodio, las ceras hidrocarbonadas parafínicas y los polietilenglicoles.

Composición C2

- 10 **[0032]** La composición C2 es una composición fotorreticulable lo que significa que se trata de una composición capaz de polimerización (reticulación) para dar un material sólido, con el fin de formar la envoltura polimerizada de las microcápsulas sólidas de la invención.
- 15 **[0033]** Según una realización, la composición C2 es un líquido cuya viscosidad a 25°C está comprendida entre 500 mPa.s y 100.000 mPa.s.
- 20 **[0034]** La viscosidad se mide por medio de un reómetro Haake Rheostress™ 600 equipado con un cono de diámetro 60 mm y de ángulo 2 grados, y de una celda de regulación en temperatura ajustada a 25°C. El valor de la viscosidad se lee para una velocidad de cizalla igual a 10 s⁻¹.
- 25 **[0035]** Preferentemente, la viscosidad de la composición C2 a 25°C está comprendida entre 1.000 mPa.s y 50.000 mPa.s, preferentemente entre 2.000 mPa.s y 25.000 mPa.s, y por ejemplo entre 3.000 mPa.s y 15.000 mPa.s.
- 30 **[0036]** Preferentemente, la viscosidad de la composición C2 es superior a la viscosidad de la composición C1.
- 35 **[0037]** Según esta realización, independientemente de la viscosidad del activo o de sus propiedades químicas, la cinética de desestabilización de las gotas de la emulsión (E1) es significativamente lenta, lo que permite polimerizar la envoltura de las microcápsulas durante la etapa d) antes de que se desestabilice la emulsión. La polimerización, una vez terminada, suministra entonces una estabilización termodinámica.
- 40 **[0038]** Así, la viscosidad relativamente elevada de la composición C2 asegura la estabilidad de la emulsión (E1) obtenida en salida de la etapa a).
- 45 **[0039]** Preferentemente, la tensión interfacial entre las composiciones C1 y C2 es baja. Normalmente, las tensiones interfaciales varían entre 0 mN/m y 50 mN/m, preferentemente entre 0 mN/m y 20 mN/m.
- 50 **[0040]** La baja tensión interfacial entre las composiciones C1 y C2 permite asimismo de forma ventajosa asegurar la estabilidad de la emulsión (E1) obtenida en salida de la etapa a).
- 55 **[0041]** Según una realización, la relación entre el volumen de composición C1 y el volumen de composición C2 varía entre 1:10 y 10:1. Preferentemente, esta relación está comprendida entre 1:3 y 5:1, preferentemente entre 1:3 y 3:1.
- 60 **[0042]** Esta relación puede adaptarse con el fin de controlar el grosor de la envoltura de las microcápsulas polimerizadas.
- [0043]** Según una realización, la composición C2 comprende al menos un monómero o polímero, al menos un agente de reticulación y al menos un fotoiniciador.
- [0044]** Según una realización, la composición C2 comprende del 50% al 99% en peso de monómero o de polímero, o una mezcla de monómeros o polímeros, con respecto al peso total de la composición C2.
- [0045]** Según una realización, la composición C2 comprende del 1% al 20% en peso de agente de reticulación o de una mezcla de agentes de reticulación, con respecto al peso total de la composición C2.
- [0046]** Según una realización, la composición C2 comprende del 0,1% al 5% en peso de fotoiniciador o de una mezcla de fotoiniciadores, con respecto al peso total de la composición C2.
- [0047]** Según una realización, la composición C2 comprende del 0,001% al 70% en peso de agente de reticulación con respecto al peso de dicha composición C2.
- [0048]** Según la invención, el término «monómero» o «polímero» designa cualquier unidad de base adaptada para la formación de un material sólido por polimerización, ya sea en solitario o en combinación con otros monómeros o polímeros.

[0049] Estos monómeros pueden elegirse entre los monómeros que comprenden al menos una función reactiva elegida en el grupo constituido por funciones acrilato, metacrilato, éter vinílico, éter N-vinílico, mercaptoéster, tioleno, siloxano, epoxi, oxetano, uretano, isocianato y peróxido.

5 **[0050]** En particular, los monómeros pueden elegirse entre los monómeros que llevan al menos una de las funciones reactivas mencionadas anteriormente y que llevan además al menos una función elegida en el grupo constituido por funciones alquilaminas primarias, secundarias y terciarias, funciones aminas cuaternarias, funciones sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, carboxilato, hidroxilo, halógeno, y mezclas de las mismas.

10 **[0051]** Los polímeros usados en la composición C2 pueden elegirse entre poliéteres, poliésteres, poliuretanos, poliureas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliamidas, poliacetales, poliimidas, poliolefinas, polisulfuros y polidimetilsiloxanos, llevando dichos polímeros además al menos una función reactiva elegida en el grupo constituido por funciones acrilato, metacrilato, éter vinílico, éter N-vinílico, mercaptoéster, tioleno, siloxano, epoxi, oxetano, uretano, isocianato y peróxido.

15 **[0052]** Entre los ejemplos de dichos polímeros se pueden citar, aunque de forma no limitativa, los polímeros siguientes: poli(acrilato de 2-(1-naftiloxi)-etilo), poli(acrilato de 2-(2-naftiloxi)-etilo), poli(metacrilato de 2-(2-naftiloxi)-etilo), dimetacrilato de polisorbitol, poli(acrilamida, poli((2-(1-naftiloxi)etanol), poli(2-(2-naftiloxi)etanol), poli(1-cloro-2,3-epoxipropano), poli(isocianato de n-butilo), poli(N-vinilcarbazol), poli(N-vinilpirrolidona), poli(p-benzamida), poli(p-cloroestireno), poli(p-metilestireno), poli(óxido de p-fenileno), poli(sulfuro de p-fenileno), poli(N-(metacriloxietil)succinimida), polibencimidazol, polibutadieno, tereftalato de polibutileno, policloral, policlorotrifluoroetileno, polieterimida, polietercetona, polietersulfona, polihidrosilsesquioxano, poli(m-fenilenisofotalamida), poli(2-acrilamido-2-metoxiacetato de metilo), poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico), poli-maleato de monobutilo, polibutylmetacrilato, poli(N-terc-butylmetacrilamida), poli(N-n-butylmetacrilamida),
20 polidimetilsiloxano, polidimetilbencilcetal, epíclorohidrina, poli(etil-3,3-dietoxiacrilato), poli(etil-3,3-dimetilacrilato), poli(etilvinilcetona), poli(viniletilcetona), poli(penten-3-ona), poliformaldehído poli(dialilacetal), polifumaronitrilo, poliglicerilpropoxitriacrilato, trimetacrilato de poliglicerilo, poliglicidoxipropiltrimetoxisilano, acrilato de poliglicidilo, poli(acrilato de n-heptilo), poli(éster de n-heptilo de ácido acrílico), poli(metacrilato de n-heptilo), poli(3-hidroxipropionitrilo), poli(acrilato de 2-hidroxipropilo), poli(metacrilato de 2-hidroxipropilo), poli(N-(metacriloxietil)ftalimida), poli(diacrilato de 1,9-nonanodiol), poli(dimetacrilato de 1,9-nonanodiol), poli(N-(n-propil)acrilamida), poli(ácido orto-ftálico), poli(ácido isoftálico), poli(ácido 1,4-bencenodicarboxílico), poli(ácido 1,3-bencenodicarboxílico), poli(éster de mono-2-acriloxietilo), poli(éster de mono-2-acriloxietilo), polianhidrido ftálico, diacrilato de polietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, poli(acrilato de isopropilo), pentaacrilato de polisorbitol, bromoacetato de polivinilo, policloropreno, poli(di-n-hexilsilileno), poli(di-n-propilsiloxano), polidimetilsilileno, polidifenilsiloxano, propionato de polivinilo, poliviniltriacetoxisilano, polivinil-tris-terc-butoxisilano,
30 polivinilbutoral, polialcohol vinílico, poli(acetato de vinilo, acetato de polietilen-co-vinilo, poli(bisfenol-A-polisulfona), poli(1,3-dioxepano), poli(1,3-dioxolano), poli(1,4-fenilenvinileno), poli(óxido de 2,6-dimetil-1A-fenileno), poli(ácido 4-hidroxibenzoico), poli(4-metilpenteno-1), poli(4-vinilpiridina), polimetilacrilonitrilo, polimetilfenilsiloxano, polimetilsilmetileno, polimetilsilsesquioxano, poli(fenilsilsesquioxano), poli(éter piromelitimida-1,4-difenílico), politetrahidrofurano, politiofeno, poli(óxido de trimetileno), poli(acrilonitrilo), polietersulfona, acetato de polietileno-co-vinilo, poli(perfluoretilenpropileno), poli(perfluoralcoxilalcano) o poli(estireno-acrilonitrilo).

[0053] Por «agente de reticulación», se entiende un compuesto portador de al menos dos funciones reactivas susceptibles de reticular un monómero o un polímero, o una mezcla de monómeros o de polímeros, durante su polimerización.

50 **[0054]** El agente de reticulación puede elegirse entre moléculas que llevan al menos dos funciones elegidas en el grupo constituido por funciones acrilato, metacrilato, éter vinílico, éter N-vinílico, mercaptoéster, tioleno, siloxano, epoxi, oxetano, uretano, isocianato y peróxido.

55 **[0055]** A modo de agente de reticulación, se puede citar en particular:

- diacrilatos, como el diacrilato de 1,6-hexanodiol, el dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, el dimetacrilato de polietilenglicol, el dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, el dimetacrilato de 1,4-butanodiol, el 2,2-bis(4-metacriloxifenil)propano, el dimetacrilato de 1,3-butanodiol, el dimetacrilato de 1,10-decanodiol, el biscarbamato de bis(2-metacriloxietil)-N,N'-1,9-nonileno, el diacrilato de 1,4-butanodiol, el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de 1,5-pentanodiol, el diacrilato de 1,4-fenileno, el metacrilato de alilo, la N,N'-metilenbisacrilamida, el 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano, el diacrilato de estirenoetilenglicol, el dimetacrilato de etilenglicol, el diacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el dimetacrilato de trietilenglicol, el éter polietilenglicol diglicídico, la N,N'-dialilacrilamida, el 2,2-bis[4-(2-acriloxietoxi)fenil]propano, el metacrilato de glicidilo;

- acrilatos multifuncionales como el pentaacrilato de dipentaeritritol, el triacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, el trimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, el estirenometacrilato de etilendiamina, el triacrilato de pentaeritritol, el estirenoacrilato de pentaeritritol;

- 5 - acrilatos que poseen también otra función reactiva, como el metacrilato de propargilo, el acrilato de 2-cianoetilo, el diacrilato de triclododecano dimetanol, el metacrilato de hidroxipropilo, la N-acriloxisuccinimida, la N-(2-hidroxipropil)metacrilamida, el clorhidrato de N-(3-aminopropil)metacrilamida, la N-(t-BOC-aminopropil)metacrilamida, el clorhidrato de metacrilato de 2-aminoetilo, el fosfato de monoacriloxietilo, la o-nitrobencilmetacrilato, el anhídrido acrílico, el metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo, la N,N-dialilacrilamida, el metacrilato de glicidilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, la 4-(2-acriloxietoxi)-2-hidroxibenzofenona, la N-(ftalimidometil)acrilamida, el metacrilato de cinnamilo.

[0056] Por «fotoiniciador», se entiende un compuesto capaz de fragmentarse bajo el efecto de un rayo luminoso.

- 15 **[0057]** Los fotoiniciadores que pueden usarse según la presente invención son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo en "Les photoinitiateurs dans la réticulation des revêtements", G. Li Bassi, Double Liaison - Chimie des Peintures, n.º 361, noviembre de 1985, pág. 34-41; "Applications industrielles de la polymérisation photoinduite", Henri Strub, L'Actualité Chimique, febrero de 2000, pág. 5-13; y "Photopolymères: considérations théoriques et réaction de prise", Marc, J.M. Abadie, Double Liaison - Chimie des Peintures, n.º 435-436, 1992, pág. 20 28-34.

[0058] Estos fotoiniciadores engloban:

- 25 - α -hidroxicetonas, como la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, comercializadas por ejemplo con las denominaciones DAROCUR® 1173 y 4265, IRGACURE® 184, 2959 y 500 por la empresa BASF, y ADDITOL® CPK por la empresa CYTEC;
- α -aminocetonas, en particular la 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1, comercializadas por ejemplo con las denominaciones IRGACURE® 907 y 369 por la empresa BASF;
- 30 - cetonas aromáticas comercializadas por ejemplo con la denominación ESACURE® T2T por LAMBERTI; o tioxantonas comercializadas por ejemplo con la denominación ESACURE® ITX por LAMBERTI, y quinonas. Estas cetonas aromáticas necesitan muy a menudo la presencia de un compuesto donador de hidrógeno tal como aminas terciarias y en particular alcanolaminas. Se puede citar en particular la amina terciaria ESACURE® EDB comercializada por la empresa LAMBERTI.
- 35 - derivados α -dicarbonilos cuyo representante más habitual es el bencildimetilcetal comercializado con la denominación IRGACURE® 651 por BASF. Otros productos comerciales son comercializados por la empresa LAMBERTI con la denominación ESACURE® KB1, y
- óxidos de acilfosfina, tales como por ejemplo los óxidos de bis-acilfosfina (BAPO) comercializados por ejemplo con las denominaciones IRGACURE® 819, 1700 y 1800, DAROCUR® 4265, LUCIRIN® TPO y LUCIRIN® TPO-L por la empresa BASF.

- 40 **[0059]** Entre los fotoiniciadores, se pueden mencionar también las cetonas aromáticas como la benzofenona, los fenilglioxilatos, como el éster metílico del ácido fenil glioxílico, los ésteres de oxima, como el [1-(4-fenilsulfanilbenzoil)heptilidenamino]benzoato, las sales de sulfonio, las sales de yodonio y los oximasulfonatos.

- 45 **[0060]** Según una realización, la composición C2 puede comprender además un monómero o un polímero adicional capaz de mejorar las propiedades de la envoltura de las microcápsulas y/o de dar nuevas propiedades a la envoltura de las microcápsulas.

- [0061]** Entre estos monómeros o polímeros adicionales se pueden citar los monómeros o polímeros que llevan un grupo sensible al pH, a la temperatura, a los UV o a los IR.

- [0062]** Estos monómeros o polímeros adicionales pueden inducir la ruptura de las microcápsulas sólidas y como consecuencia la liberación de su contenido, después de una estimulación mediante el pH, la temperatura, los UV o los IR.

- 55 **[0063]** Estos monómeros o polímeros adicionales pueden elegirse entre los monómeros o polímeros que llevan al menos una función reactiva elegida en el grupo constituido por funciones acrilato, metacrilato, éter vinílico, éter N-vinílico, mercaptoéster, tioleno, siloxano, epoxi, oxetano, uretano, isocianato y peróxido, y que llevan asimismo uno de los grupos siguientes:

- 60 - un grupo hidrófobo tal como un grupo fluorado, por ejemplo, metacrilato de trifluoroetilo, acrilato de trifluoroetilo, metacrilato de estirenofluoropropilo, acrilato de pentafluoropropilo, acrilato de hexafluorobutilo o isocianato de fluorofenilo;
- 65 - un grupo sensible al pH como aminas primarias, secundarias o terciarias, ácidos carboxílicos, grupos fosfato, sulfato, nitrato o carbonato;

- un grupo sensible a los UV o escindible por UV (o grupo fotocromico) como los grupos azobenceno, espiropirano, 2-diazo-1,2-naftoquinona, o-nitrobencilo, tiol o 6-nitro-veratroiloxycarbonilo, por ejemplo, poli(óxido de etileno)-bloque-poli(2-nitrobencilmecrilato), y otros copolímeros de bloque, como se describe en particular en Liu y col., Polymer Chemistry 2013, 4, 3431-3443;

- 5 - un grupo sensible a los IR o escindible por IR como el o-nitrobencilo o la 2-diazo-1,2-naftoquinona, por ejemplo, los polímeros descritos en Liu y col., Polymer Chemistry 2013, 4, 3431-3443; y
- un grupo sensible a la temperatura como la poli(N-isopropilacrilamida).

Etapas b)

10 **[0064]** Durante la etapa b), la emulsión (E1) obtenida en la etapa a) se añade a una composición C3, efectuándose esta etapa con agitación, lo que significa que la composición C3 se agita, normalmente de forma mecánica, mientras se añade la emulsión (E1), y con el fin de emulsionar la mezcla de las composiciones C1, C2 y C3.

15 **[0065]** La adición de la emulsión (E1) en la composición C3 se efectúa normalmente gota a gota.

[0066] Durante la etapa b), la emulsión (E1) está a una temperatura comprendida entre 15°C y 60°C. Durante la etapa b), la composición C3 está a una temperatura comprendida entre 15°C y 60°C.

20 **[0067]** En las condiciones de adición de la etapa b), las composiciones C2 y C3 no son miscibles entre sí, lo que significa que la cantidad (en peso) de la composición C2 apta para ser solubilizada en la composición C3 es inferior o igual al 5%, preferentemente inferior al 1%, y preferentemente inferior al 0,5%, con respecto al peso total de composición C3, y que la cantidad (en peso) de la composición C3 apta para ser solubilizada en la composición C2 es
25 inferior o igual al 5%, preferentemente inferior al 1%, y preferentemente inferior al 0,5%, con respecto al peso total de composición C2.

[0068] Así, cuando la emulsión (E1) entra en contacto con la composición C3 con agitación, se dispersa en forma de gotas, llamadas gotas dobles, de manera que la dispersión de estas gotas de emulsión (E1) en la fase
30 continua C3 se denomina emulsión (E2).

[0069] Normalmente, una gota doble formada durante la etapa b) corresponde a una gota simple de composición C1 tal como se describe anteriormente, rodeada por una envoltura de composición C2 que encapsula totalmente dicha gota simple.

35 **[0070]** La gota doble formada durante la etapa b) puede comprender también al menos dos gotas simples de composición C1, estando dichas gotas simples rodeadas por una envoltura de composición C2 que encapsula totalmente dichas gotas simples.

40 **[0071]** Así, dichas gotas dobles comprenden un núcleo constituido por una o varias gotas simples de composición C1, y una capa de composición C2 que rodea a dicho núcleo.

[0072] La emulsión (E2) resultante es generalmente una emulsión doble polidispersa (emulsión C1-en-C2-en-C3 o emulsión C1/C2/C3), lo que significa que las gotas dobles no tienen una clara distribución de tamaño en la
45 emulsión (E2).

[0073] La inmiscibilidad entre las composiciones C2 y C3 permite evitar la mezcla entre la capa de composición C2 y la composición C3 y asegura así la estabilidad de la emulsión (E2).

50 **[0074]** La inmiscibilidad entre las composiciones C2 y C3 permite asimismo impedir que el activo de la composición C1 migre desde el núcleo de las gotas hacia la composición C3.

[0075] Para implementar la etapa b), se puede usar cualquier tipo de agitador usado habitualmente para formar emulsiones, como, por ejemplo, un agitador mecánico de palas, un emulsionador estático, un homogeneizador de
55 ultrasonidos, un homogeneizador de membrana, un homogeneizador de alta presión, un molino coloidal, un dispersor con alto poder de cizalla o un homogeneizador de alta velocidad.

Composición C3

60 **[0076]** Según la invención, la viscosidad de la composición C3 a 25°C es superior a la viscosidad de la emulsión (E1) a 25°C.

[0077] Preferentemente, la viscosidad de la composición C3 a 25°C está comprendida entre 3.000 mPa.s y 100.000 mPa.s, preferentemente entre 5.000 mPa.s y 80.000 mPa.s, por ejemplo, entre 7.000 mPa.s y 70.000 mPa.s.

65

- [0078]** Según esta realización, dada la viscosidad muy elevada de la fase continua formada por la composición C3, la velocidad de desestabilización de las gotas dobles de la emulsión (E2) es significativamente lenta con respecto a la duración del procedimiento de la invención, lo que suministra entonces una estabilización cinética de las emulsiones (E2) y después (E3) hasta que no se consiga la polimerización de la envoltura de las cápsulas. Las 5 cápsulas una vez polimerizadas son estables termodinámicamente.
- [0079]** Así, la viscosidad muy elevada de la composición C3 asegura la estabilidad de la emulsión (E2) obtenida en salida de la etapa b).
- 10 **[0080]** Preferentemente, la tensión interfacial entre las composiciones C2 y C3 es baja. La baja tensión interfacial entre las composiciones C2 y C3 permite además de forma ventajosa asegurar la estabilidad de la emulsión (E2) obtenida en salida de la etapa b).
- [0081]** Según una realización, la relación entre el volumen de emulsión (E1) y el volumen de composición C3 15 varía entre 1:10 y 10:1. Preferentemente, esta relación está comprendida entre 1:9 y 3:1, preferentemente entre 1:9 y 1:1.
- [0082]** Esta relación puede adaptarse con el fin de controlar la cantidad total de material activo encapsulado entre la población resultante de microcápsulas polimerizadas. 20
- [0083]** Según una realización, la composición C3 comprende al menos un polímero ramificado, preferentemente de peso molecular superior a 5.000 g.mol⁻¹, preferentemente entre 10.000 g.mol⁻¹ y 500.000 g.mol⁻¹, por ejemplo, entre 50.000 g.mol⁻¹ y 300.000 g.mol⁻¹.
- 25 **[0084]** Por «polímero ramificado» (o polímero bifurcado), se entiende un polímero que presenta al menos un punto de ramificación entre sus dos grupos terminales, de manera que un punto de ramificación (también denominado punto de bifurcación) es un punto de una cadena en el que se fija una cadena lateral también denominada rama o cadena pendiente.
- 30 **[0085]** Entre los polímeros ramificados, se pueden citar por ejemplo los polímeros injertados, en peine o los polímeros en estrella o los dendrímeros.
- [0086]** Según una realización, la composición C3 comprende al menos un polímero de peso molecular superior a 5.000 g.mol⁻¹, preferentemente entre 10.000 g.mol⁻¹ y 500.000 g.mol⁻¹, por ejemplo, entre 50.000 g.mol⁻¹ y 300.000 35 g.mol⁻¹.
- [0087]** A modo de polímero que puede usarse en la composición C3, se pueden citar los compuestos siguientes, usados en solitario o mezclados entre sí:
- 40 - derivados de celulosa, tales como los éteres de celulosa: metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o metilhidroxipropilcelulosa;
- poliácridatos (también denominados carbómeros), tales como ácido poliácrico (PAA), ácido polimetacrílico (PMAA), poli(metacrilato de hidroxietilo) (pHEMA), poli(metacrilato de N-2-hidroxipropilo) (pHPMA);
- 45 - poliácridamidas tales como la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM);
- polivinilpirrolidona (PVP) y sus derivados;
- polialcohol vinílico (PVA) y sus derivados;
- poli(etilenglicol), el poli(propilenglicol) y sus derivados, tales como acrilato/metacrilato de poli(etilenglicol), diacrilato/dimetacrilato de poli(etilenglicol) y carbonato de polipropileno;
- 50 - polisacáridos tales como carragenanos, gomas de algarroba o gomas de tara, dextrano, gomas de xantano, quitosano, agarosa, ácidos hialurónicos, goma gelana, goma de guar, goma arábiga, goma adragante, goma de diutano, goma de avena, goma karaya, goma ghatti, goma curdlan, pectina, goma konjac, almidón;
- derivados de proteínas tales como gelatina, colágeno, fibrina, polilisina, albúmina, caseína;
- derivados de silicona tales como polidimetilsiloxano (también denominado dimeticona), alquilsiliconas, 55 arilsiliconas, alquilarilsiliconas, polietilenglicoldimeticonas, polipropilenglicoldimeticonas;
- ceras, tales como ceras de diéster (diésteres de alcanodiol, diésteres de hidroxilácidos), ceras de triéster (triácilglicerol, triésteres de alcano-1,2-diol, de ω-hidroxi ácido y de ácido graso, ésteres de ácido hidroximalónico, de ácido graso y de alcohol, triésteres de hidroxilácidos, de ácido graso y de alcohol graso, triésteres de ácido graso, de hidroxilácido y de diol) y ceras de poliésteres (poliésteres de ácidos grasos). Los 60 ésteres de ácidos grasos que pueden usarse como ceras en el marco de la invención son por ejemplo el palmitato de cetilo, el octanoato de cetilo, el laurato de cetilo, el lactato de cetilo, el isononanoato de cetilo, el estearato de cetilo, el estearato de estearilo, el estearato de miristilo, el miristato de cetilo, el estearato de isocetilo, el trimiristato de glicerilo, el tripalmitato de glicerilo, el monoestearato de glicerilo o el palmitato de glicerilo y de cetilo;
- ácidos grasos que pueden usarse como ceras tales como ácido cerótico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 65 dihidroesteárico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido araquídico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido

tridecíclico, ácido pentadecíclico, ácido margárico, ácido nonadecíclico, ácido heneicosílico, ácido tricosílico, ácido pentacosílico, ácido heptacosílico, ácido montánico o ácido nonacosílico;

- sales de ácidos grasos en particular sales de aluminio de ácidos grasos tales como estearato de aluminio, hidroxil bis(2-etilhexanoato) de aluminio;

- 5 - aceite de jojoba isomerizado;
 - aceite de girasol hidrogenado;
 - aceite de copra hidrogenado;
 - aceite de lanolina hidrogenado;
 - aceite de ricino y sus derivados, en particular aceite de ricino hidrogenado modificado o compuestos obtenidos
 10 por esterificación de aceite de ricino con alcoholes grasos;
 - poliuretanos y sus derivados;
 - polímeros estirénicos tales como el estireno butadieno;
 - poliolefinas tales como el poliisobuteno.

- 15 **[0088]** Según una realización, la composición C3 comprende partículas sólidas tales como arcillas, sílices y silicatos.

[0089] A modo de partículas sólidas que pueden usarse en la composición C3, se pueden citar las arcillas y silicatos que pertenecen en particular a la categoría de los filosilicatos (también denominados sílices en hojas). A modo
 20 de ejemplo de silicato que puede usarse en el marco de la invención, se pueden citar la bentonita, la hectorita, la atapulgita, la sepiolita, la montmorillonita, la saponita, la sauconita, la nontronita, la caolinita, el talco, la sepiolita y la creta. También pueden usarse sílices sintéticas pirogenadas. Las arcillas, silicatos y sílices citados anteriormente pueden modificarse ventajosamente mediante moléculas orgánicas tales como poliéteres, amidas etoxiladas, sales de amonio cuaternario, diaminas de cadena larga, ésteres de cadena larga, polietilenglicoles y polipropilenglicoles.

- 25 **[0090]** Estas partículas pueden usarse solas o mezcladas entre sí.

[0091] Según una realización, la composición C3 comprende al menos un polímero de peso molecular superior a 5.000 g.mol⁻¹ y partículas sólidas. Puede usarse cualquier mezcla de los compuestos citados anteriormente.

30 **Etapas c)**

[0092] En la etapa c), la emulsión (E2), constituidas por gotas polidispersas dispersadas en una fase continua se somete a una cizalla, por ejemplo, en un mezclador, a baja velocidad de cizalla, en concreto inferior a 1.000 s⁻¹.

- 35 **[0093]** Según una realización, la velocidad de cizalla aplicada a la etapa c) está comprendida entre 10 s⁻¹ y 1.000 s⁻¹.

[0094] Preferentemente, la velocidad de cizalla aplicada a la etapa c) es estrictamente inferior a 1.000 s⁻¹.

40 **[0095]** Durante la etapa c), la emulsión (E2) se introduce en un mezclador y a continuación se somete a una cizalla que produce la formación de una tercera emulsión, la emulsión (E3). Esta emulsión (E3) es químicamente idéntica a la emulsión (E2) pero está constituida por gotas dobles monodispersas, y no polidispersas como (E2).

45 **[0096]** Normalmente, la emulsión (E3) consiste en una dispersión de gotas dobles que comprende un núcleo constituido por una o varias gotas simples de composición C1, y una capa de composición C2 que rodea a dicho núcleo, estando dichas gotas dobles dispersadas en la composición C3.

[0097] La diferencia entre la emulsión (E2) y la emulsión (E3) es la variación de tamaño de las gotas dobles: 50 las gotas de la emulsión (E2) son polidispersas en tamaño mientras que las gotas de la emulsión (E3) son monodispersas gracias al mecanismo de fragmentación que tiene lugar durante la etapa c).

[0098] Las gotas de emulsión (E2) solo pueden fragmentarse eficazmente en gotas finas y monodispersas de emulsión (E3) si se les aplica una restricción de cizalla elevada.

55 **[0099]** La restricción de cizalla σ aplicada a una gota de emulsión (E2) se define como la fuerza tangencial por unidad de superficie de gota resultante de la cizalla macroscópica aplicada a la emulsión durante su agitación en el curso de la etapa c).

60 **[0100]** La restricción de cizalla σ (expresada en Pa), la viscosidad de la composición C3 η (expresada en Pa s) y la velocidad de cizalla γ (expresada en s⁻¹) aplicada a la emulsión (E2) durante su agitación en el curso de la etapa c) están relacionadas por la ecuación siguiente:

$$\sigma = \eta \gamma$$

[0101] Así, la viscosidad elevada de la composición C3 permite aplicar una muy alta restricción de cizalla a las gotas de emulsión (E2) en el mezclador, incluso si la velocidad de cizalla es baja y la cizalla inhomogénea.

5 **[0102]** Para implementar la etapa c), se puede usar cualquier tipo de agitador usado habitualmente para formar emulsiones, como, por ejemplo, un agitador mecánico de palas, un emulsionador estático, un homogeneizador de ultrasonidos, un homogeneizador de membrana, un homogeneizador de alta presión, un molino coloidal, un dispersor con alto poder de cizalla o un homogeneizador de alta velocidad.

10 **[0103]** Según una realización preferida, se usa un emulsionador simple tal como un agitador mecánico de palas o un emulsionador estático para implementar la etapa a). De hecho, es posible porque el procedimiento de la invención no requiere una cizalla controlada ni una cizalla mayor que 1.000 s^{-1} .

Etapas d)

15 **[0104]** La etapa d) consiste en someter la emulsión (E3) a una fotopolimerización, lo que permitirá la fotopolimerización de la composición C2.

20 **[0105]** Esta etapa permitirá obtener microcápsulas que encapsulan el activo tal como se define anteriormente.

[0106] Según una realización, la etapa d) consiste en exponer la emulsión (E3) a una fuente de luz apta para iniciar la fotopolimerización de la composición C2.

25 **[0107]** Preferentemente, la fuente de luz es una fuente de luz UV.

[0108] Según una realización, la fuente de luz UV emite en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 100 nm y 400 nm.

30 **[0109]** Según una realización, la emulsión (E3) se expone a una fuente de luz durante un tiempo inferior a 15 minutos, y preferentemente durante 5 a 10 minutos.

[0110] Durante la etapa d), la envoltura de las gotas dobles mencionadas anteriormente, constituidas por composición C2 fotoreticulable, se reticula y así se convierte en una envoltura polimérica viscoelástica, que encapsula y protege el activo de su liberación en ausencia de una activación mecánica.

35 **[0111]** La composición obtenida en salida de la etapa d), que comprende microcápsulas sólidas dispersadas en la composición C3, está lista para su empleo y puede usarse sin que se requiera ninguna etapa suplementaria de postratamiento.

40 **[0112]** El grosor de la envoltura de las microcápsulas así obtenidas está comprendido normalmente entre 10 nm y $2,5 \mu\text{m}$, preferentemente entre 100 nm y 1.000 nm.

[0113] Según una realización, las microcápsulas sólidas obtenidas en salida de la etapa d) están desprovistas de agua y/o de tensioactivo.

45 **[0114]** El procedimiento de la invención presenta la ventaja de no necesitar agua, en ninguna de las etapas descritas. El procedimiento de la invención permite así encapsular compuestos sensibles al agua.

50 **[0115]** El procedimiento de la invención presenta la ventaja de no necesitar tensioactivo, en ninguna de las etapas descritas. El procedimiento de la invención permite así reducir la presencia de aditivos que podrían modificar las propiedades del producto final obtenido después de la liberación del activo.

EJEMPLOS

55 **Ejemplo 1 : Preparación de microcápsulas sólidas mediante una fase C3 muy viscosa y una cizalla baja**

[0116] Este ejemplo muestra el uso de una composición C3 viscosa que permite obtener cápsulas monodispersas de tamaño inferior a $20 \mu\text{m}$ aplicando incluso una cizalla muy baja en la doble emulsión (E2).

60 *Composición de C1, C2 y C3:*

[0117]

- La composición C1 es una solución de alginato (activo) del 5% en masa.
- 65 • La composición C2 es una mezcla del 69% en peso de polímero CN981 (oligómero poliácrlato de la marca

Sartomer, Arkema); el 30% en peso de diacrilato de hexanodiol (agente reticulante) y el 1% en peso de Darocure 1173 (fotoiniciador).

- La composición C3 es una solución de alginato del 15% en masa, de viscosidad 63.000 s^{-1} a 25°C .

5 Fabricación de las microcápsulas:

[0118] Se usa un agitador mecánico (Heidolph RZR 2021) equipado con una hélice de agitación de tipo desfloculadora de 3 cm de diámetro para realizar todas las etapas de emulsificación.

- 10 Etapa a): se añade la composición C1 gota a gota a la composición C2 en una proporción C1:C2 = 30:70 en peso con agitación a 500 rpm.
Etapa b): se añade la emulsión (E1) obtenida en la etapa anterior gota a gota a la composición C3 en una proporción E1:C3 = 10:90 en peso con agitación a 500 rpm.
Etapa c): se deja la emulsión (E2) así obtenida con agitación a 500 rpm durante 10 minutos. La cizalla aplicada por una hélice de agitación se controla muy poco. En las condiciones de la etapa c) la cizalla aplicada a la emulsión (E2) puede estimarse en menos de 500 s^{-1} (para el detalle del cálculo se hará referencia a: Metzner AB, Otto RE. Agitation of non-Newtonian fluids. AIChE J (1957) 3: 3-10; Wu, J y col., Estimation of agitator flow shear rate. AIChE J (2006) 52: 2323-2332).
- 15 Etapa d): se irradia la emulsión monodispersa (E3) así obtenida durante 10 minutos con ayuda de una fuente de luz UV (Dymax LightBox ECE 2000) que tiene una intensidad luminosa máxima de $0,1 \text{ W/cm}^2$ a una longitud de onda de 365 nm, para permitir la reticulación de las cápsulas.
- 20

- [0119]** La distribución de tamaño de las cápsulas así obtenidas se mide mediante técnica de difusión de la luz con ayuda de un Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) equipado con una celda de medida Hydro SV. El tamaño medio de las cápsulas se mide a $26 \mu\text{m}$. La anchura a media altura de la distribución de tamaño (considerada como un medio simple de evaluar la monodispersidad de las cápsulas) se mide a $31 \mu\text{m}$.
- 25

Ejemplo 2 : Preparación de microcápsulas sólidas mediante una fase C3 muy viscosa y una cizalla elevada

- 30 **[0120]** Este ejemplo muestra que con la misma formulación que en el ejemplo 1, la aplicación de una cizalla elevada no mejora la monodispersidad de las cápsulas obtenidas.

- [0121]** En este ejemplo, se obtiene en primer lugar una emulsión (E2) idéntica en todos los puntos a la del ejemplo 1. A continuación se separa en 2 fracciones del mismo volumen que se introducen en una celda de alta cizalla de tipo Couette fabricada por la empresa TSR33. Esta celda está compuesta por 2 cilindros concéntricos, uno móvil y el otro fijo, separados por un entrehierro de $100 \mu\text{m}$. La rotación del cilindro móvil permite aplicar una cizalla uniforme en toda la emulsión contenida en el entrehierro. La primera fracción de la emulsión (E2) se somete a una cizalla de 6.300 s^{-1} y la segunda fracción a una cizalla de 14.300 s^{-1} .
- 35

- 40 **[0122]** Las emulsiones (E3) así obtenidas son irradiadas durante 10 minutos con ayuda de una fuente de luz UV (Dymax LightBox ECE 2000) que tiene una intensidad luminosa máxima de $0,1 \text{ W/cm}^2$ a una longitud de onda de 365 nm, para permitir la reticulación de las cápsulas.

- [0123]** La distribución de tamaño de las cápsulas así obtenidas se mide mediante técnica de difusión de la luz con ayuda de un Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) equipado con una celda de medida Hydro SV. El tamaño medio de las cápsulas y la anchura a media altura de la distribución de tamaño obtenidos se resumen en la tabla mostrada a continuación y se comparan con los valores obtenidos en el Ejemplo 1. Se ve claramente que la aplicación de una alta cizalla no disminuye el tamaño medio y la monodispersidad de las cápsulas.
- 45

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	
Cizalla	$< 500 \text{ s}^{-1}$ (paleta desfloculadora)	6.300 s^{-1} (celda de Couette)	14.300 s^{-1} (celda de Couette)
Tamaño medio	$5,0 \mu\text{m}$	$5,2 \mu\text{m}$	$5,8 \mu\text{m}$
Anchura a media altura de la distribución	$5,5 \mu\text{m}$	$5,8 \mu\text{m}$	$6,8 \mu\text{m}$

50

Ejemplo 3 : Preparación de microcápsulas sólidas mediante una fase C3 poco viscosa y diferentes valores de cizalla

- 55 **[0124]** Este ejemplo muestra que cuando se usa una composición C3 de viscosidad inferior a 2.000 mPa.s a 25°C para fabricar microcápsulas, es necesario recurrir a una etapa suplementaria de alta cizalla para obtener

microcápsulas monodispersas de tamaño inferior a 20 μm .

Composición de C1, C2 y C3:

5 [0125]

- La composición de C1 y C2 es idéntica a la del Ejemplo 1.
- La composición C3 es una solución de alginato al 5% en masa, de viscosidad 1 500 mPa.s.

10

Fabricación de las microcápsulas:

[0126] Las etapas a) y b) se llevan a cabo de manera idéntica a las del Ejemplo 1.

15 Etapa c): La emulsión (E2) obtenida se separa en 3 fracciones numeradas 1, 2 y 3 del mismo volumen que se someten a las condiciones de cizalla siguientes:

	Condiciones de cizalla
Fracción 1	Paleta desfloculadora, cizalla $< 500 \text{ s}^{-1}$
Fracción 2	Celda de Couette, cizalla 6.300 s^{-1}
Fracción 3	Celda de Couette, cizalla 14.300 s^{-1}

20 Etapa d): Las fracciones 1, 2, y 3 son irradiadas durante 10 minutos con ayuda de una fuente de luz UV (Dymax LightBox ECE 2000) que tiene una intensidad luminosa máxima de $0,1 \text{ W/cm}^2$ a una longitud de onda de 365 nm, para permitir la reticulación de las cápsulas.

25 **[0127]** La distribución de tamaño de las cápsulas así obtenidas se mide mediante técnica de difusión de la luz con ayuda de un Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) equipado con una celda de medida Hydro SV. El tamaño medio de las cápsulas y la anchura a media altura de la distribución de tamaño obtenidas se resumen en la tabla mostrada a continuación. Se ve claramente que es necesario aplicar una cizalla de al menos $6\,300 \text{ s}^{-1}$ para obtener cápsulas monodispersas de tamaño inferior a 20 μm .

	Tamaño medio	Anchura a media altura de la distribución
Fracción 1	26 μm	31 μm
Fracción 2	16 μm	15 μm
Fracción 3	12,5 μm	12 μm

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de microcápsulas sólidas que comprende las etapas siguientes:
 - 5 a) la adición con agitación de una composición C1, que comprende al menos un activo, en una composición polimérica fotorreticulable C2, de manera que las composiciones C1 y C2 no son miscibles entre sí, por la que se obtiene una emulsión (E1) que comprende gotas de composición C1 dispersadas en la composición C2;
 - b) la adición con agitación de la emulsión (E1) en una composición C3, de manera que las composiciones C2 y C3 no son miscibles entre sí, siendo la viscosidad de la composición C3 superior a la viscosidad de la emulsión (E1),
10 y siendo superior a 2.000 mPa.s a 25°C, por la que se obtiene una emulsión doble (E2) que comprende gotas dispersadas en la composición C3;
 - c) la aplicación de una cizalla a la emulsión (E2), siendo dicha velocidad de cizalla aplicada inferior a 1.000 s⁻¹, por la que se obtiene una emulsión doble (E3) que comprende gotas de tamaño controlado dispersadas en la composición C3; y
 - 15 d) la fotopolimerización de la composición C2, por la que se obtienen microcápsulas sólidas dispersadas en la composición C3.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición C2 es un líquido cuya viscosidad a 25°C está comprendida entre 500 mPa.s y 100.000 mPa.s.
20
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la composición C2 comprende al menos un monómero o polímero, al menos un agente de reticulación y al menos un fotoiniciador.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la composición C2 comprende del 0,001% al 70% en
25 peso de agente de reticulación con respecto al peso total de composición C2.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el activo se solubiliza en la composición C1 o se dispersa en forma de partículas sólidas en la composición C1.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición C3 comprende al menos un polímero ramificado, preferentemente de peso molecular superior a 5.000 g.mol⁻¹, y/o al menos un polímero de peso molecular superior a 5.000 g.mol⁻¹, y/o partículas sólidas tales como silicatos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la viscosidad de la composición
35 C3 a 25°C está comprendida entre 1.000 mPa.s y 100.000 mPa.s.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la velocidad de cizalla aplicada a la etapa c) está comprendida entre 10 s⁻¹ y 1.000 s⁻¹.
- 40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa d) consiste en exponer la emulsión (E3) a una fuente de luz apta para iniciar la fotopolimerización de la composición C2.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la fuente de luz es una fuente de luz UV.