

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 678**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726826 .6**

96 Fecha de presentación: **13.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1996627**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2008**

54 Título: **MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS.**

30 Prioridad:  
**13.03.2006 EP 06111049**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.01.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**WAGENBLAST, Gerhard**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 371 678 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

Método para la producción de nanopartículas poliméricas

La presente invención se refiere a un método para la producción de nanopartículas poliméricas, en el cual se obtiene el producto polimérico proveniente de monómeros capaces de polimerizar empleando energía lumínica. Se refiere además a las nanopartículas poliméricas, que pueden contener principios activos y/o sustancias efectivas, así como su empleo.

Las nanopartículas juegan un papel creciente en muchos ámbitos de la producción industrial. Desde la tecnología de los chips, pasando por la producción de goma hasta la medicina y cosmética, las nanopartículas encuentran interesantes posibilidades de uso, debido a sus particulares propiedades materiales. En general, las nanopartículas exhiben claramente otras propiedades físicas y químicas comparadas con sus análogos de núcleo grande. Esto conduce a particulares posibilidades de aplicación, puesto que en un pequeño volumen de partícula puede ponerse a disposición una superficie muy alta y también químicamente variable. De este modo, por ejemplo con nanopartículas poliméricas puede dispersarse fuertemente la energía que está presente en el material, lo cual ha conducido por ejemplo en la industria de la goma a una elevada elasticidad de neumáticos y una reducida resistencia a rodar. Sin embargo, las nanopartículas poliméricas se usan también significativamente en los campos textiles y de la producción de papel.

De la US 6,403,672 se conoce un método para la producción de nanopartículas poliméricas, en el cual monómeros son expuestos a la luz en un solvente no acuoso.

El documento KR 2006 0016413 describe una composición de fotopolímero que contiene un monómero que puede ser fotopolimerizado, un ligante polimérico, un fotoiniciador y nanopartículas con grupos fotorreactivos en la superficie.

El documento KR 2005 0067922 describe un método para la producción de nanopartículas monodispersas empleando un denominado Iniferter (iniciador, agente de transferencia y terminador), por ejemplo ácido 4-diethyl-tiocarbonil-sulfanólmetil benzoico.

El documento JP 2005 053100 describe un papel para chorro de tinta con una capa porosa que incluye un compuesto de alto peso molecular, hidrofílico y un iniciador de fotopolimerización.

El documento JP 2005 043660 describe una placa de impresión fotosensible que contiene partículas de 1 a 100 nm.

Es el objetivo de la presente invención poner a disposición un método para la producción de partículas pequeñas poliméricas, en particular nanopartículas, en el cual puede producirse de modo barato un producto polimérico con estructura de nanopartícula, mediante el empleo de monómeros capaces de polimerizarse, en particular de monómeros que pueden ser polimerizados mediante el ingreso de energía luminosa, y dado el caso el uso de otras sustancias auxiliares, empleando energía luminosa.

La invención tiene por objetivo un método para la producción de nanopartículas poliméricas, en el cual a partir de uno o varios monómeros (M) capaces de polimerizar así como uno o varios agentes dispersantes (D) y/o una o varias sustancias efectivas (E) del grupo de los colorantes, aclaradores ópticos, sustancias que absorben UV y pigmentos y/o uno o varios principios activos (W) del grupo los pesticidas, biocidas, productos farmacéuticos sustancias aromatizantes, puede generarse primero una dispersión previa en un no solvente (N), como por ejemplo agua, y ésta es entonces tratada mediante un método continuo de fina emulsificación mediante incorporación de energía de corte, donde las partículas emulsificadas que contienen los monómeros alcanzan un tamaño promedio de 0,01  $\mu\text{m}$  a 3,8  $\mu\text{m}$ , y a continuación se exponen a una fuente de luz UV (L) y se fotopolimerizan, donde se emplea agua como no solvente (N), y donde el método de emulsificación fina ocurre de modo continuo mediante aplicación de ultrasonido, emulsificación por alta presión y/o método de rotor-estator.

En ello, mediante la fuente de luz (L) se provee la energía necesaria para la reacción, para la deseada fotopolimerización.

Como monómeros (M) pueden emplearse materias primas monoméricas que típicamente son capaces de polimerizar mediante luz, en particular mediante luz UV, por ejemplo acrilatos multifuncionales. Pueden emplearse por ejemplo mono-, di- o triacrilatos (ver por ejemplo productos de la serie Laromer®, por ejemplo Laromer LR 8863, un trimetilolpropanotriacrilato etoxilado; productor BASF, Ludwigshafen). También es posible emplear como mezcla diferentes monómeros capaces de polimerizar mediante la luz UV. Respecto a los monómeros que pueden polimerizar mediante fotopolimerización, se remite a la literatura.

5 La presente invención se refiere en particular a un método para la producción de nanopartículas poliméricas, en el cual uno o varios monómeros capaces de polimerizar (M) así como uno o varios agentes dispersantes (D) y/o una o varias sustancias efectivas (E) y/o uno o varios principios activos se integran a un no solvente (N), preferiblemente agua y se expone la emulsión de allí resultante a una fuente adecuada de luz (L), en particular luz UV, donde se da una fotopolimerización del monómero (M).

10 En la presente invención se entiende por un no solvente un líquido en el cual el monómero exhibe tanto a temperatura ambiente como a la temperatura del proceso una solubilidad inferior al 5 g/l, en particular inferior a 1 g/l. Como no solvente se emplea preferiblemente agua o una mezcla de agua con otro líquido miscible en agua. Sin embargo, en principio también es posible emplear como no solvente otros líquidos diferentes al agua. El no solvente (N) puede contener también componentes disueltos, por ejemplo un agente dispersante (D).

En una forma de operar de la invención se emplean como mezcla por lo menos dos monómeros diferentes (M). Preferiblemente se emplean por ejemplo dos o tres diferentes monómeros de acrilato.

15 En el método para la producción de nanopartículas poliméricas se mezclan preferiblemente el monómero capaz de polimerizar (M) primero con fotoiniciador (P) y dado el caso una o varias sustancias eficaces (E) y/o uno o varios principios activos (W). A continuación se mezcla esta composición con el no solvente. Se genera una emulsión con el no solvente (N) y el agente dispersante (D), y la emulsión así formada, también definida como emulsión cruda, dado el caso después de la generación de una fina emulsión mediante la aplicación de energía de corte, es sometida a una etapa de exposición con luz. Aparte del agente dispersante (D) las emulsiones pueden contener también un coloide protector (S).

20 Los emulsificantes adecuados son agentes dispersantes comunes en el mercado o sea agentes humectantes. Los emulsificantes o bien agentes dispersantes (D) empleados pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o también no iónica. Entre los emulsificantes aniónicos se cuentan sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo (radicales alquilo por ejemplo de C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado EO: 2 a 50, radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>). Son emulsificantes no iónicos adecuados los emulsificantes no iónicos aralifáticos o alifáticos no iónicos, por ejemplo mono-, di- y trialkuilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), alcoholes etoxilados de cadena larga (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>), así como copolímeros de bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Son ejemplos adecuados además lignosulfonatos, condensados de ácido naftalinosulfónico-formaldehído y condensados de fenol-cresol-ácido sulfanílico-formaldehído.

25  
30

De acuerdo con la invención son coloides protectores utilizables, naturales o semisintéticos (S) por ejemplo gelatina, gelatina de pescado, almidón o derivados de almidón como dextrina, pectina, goma arábiga, caseína, caseinato, alginato, celulosa y derivados de celulosa como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa.

35 Los coloides protectores sintéticos utilizables son homo- o copolímeros solubles en agua, donde son polímeros neutros, polímeros catiónicos y polímeros aniónicos. También entran en consideración complejos de polímeros policatiónicos y polianiónicos así como coacervados.

40 En particular son polímeros utilizables como coloides protectores polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico y copolímeros de ellos con un anhídrido dicarboxílico de un ácido carboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> etilénicamente insaturado, como anhídrido maleico o anhídrido itacónico; polivinilalcohol y acetato de polivinilo parcialmente saponificado; poliacrilamida y polimetacrilamida y sus derivados parcialmente saponificados; polímeros de monómeros con un grupo amino primario, secundario o terciario y los N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-mono- y N,N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-di alquil derivados así como los derivados de ellos transformados en cuaternarios con grupos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que añaden grupo alquilo; óxido de polietileno y óxido de polipropileno así como copolímeros de bloque de ellos; poliaminoácidos como ácido poliasparagínico y polilisina, así como condensados de ácido fenilsulfónico con urea y formaldehído y condensados de ácido naftalinosulfónico con formaldehído.

45

En una forma de operar de la invención se usan en el método, aparte de monómeros capaces de polimerizar, por ejemplo monómeros de acrilato y dado el caso una sustancia efectiva (E) y/o dado el caso un principio activo (W) adicionalmente uno o varios fotoiniciadores (P).

50 Como fotoiniciadores pueden emplearse en general aquellos compuestos orgánicos que absorben la luz UV y generan en ello productos intermedios altamente reactivos (en particular radicales) y con ello pueden provocar una fotopolimerización. Son categorías adecuadas de compuestos los fotoiniciadores del tipo de benzofenona, del tipo de óxido de acilfosfina (como por ejemplo el producto comercial Lucirin TPO de BASF, Ludwigshafen, u óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina), del tipo de óxido de bisacilfosfina, fotoiniciadores como el comercialmente

común Irgacure (productor Ciba, Suiza) o fotoiniciadores que generan radicales benzoilo (por ejemplo 2,2-dimetoxi-1,2-difenil-etanona).

5 La invención se refiere también un método para la producción de nanopartículas poliméricas, en las cuales se usa una emulsión, la cual contiene adicionalmente una o más sustancias efectivas (E) del grupo de los colorantes, aclaradores ópticos, sustancias que absorben UV y pigmentos y/o uno o varios principios activos (W) del grupo de los pesticidas, biocidas, farmacéuticos y sustancias aromáticas. Estas sustancias efectivas (E) y/o estos principios activos (W) son mezclados preferiblemente con los monómeros en una relación adecuada en mezcla. Después estas fases orgánicas pueden ser integradas en la fase acuosa (la cual ya contiene por ejemplo el emulsificante o bien el agente dispersante), donde ocurre preferiblemente una mezcla mecánica.

10 En ello el procedimiento de mezcla y el proceso total de producción pueden ser ejecutados de modo continuo o no continuo. Preferiblemente se genera primero que todo una emulsión cruda y entonces se transforma ésta en una fina emulsión mediante aplicación de más energía de corte. Con esto se entiende por fina emulsión una emulsión en la cual las partículas (es decir de gotas) del componente orgánico tienen un tamaño promedio de partícula inferior a 10 µm, en particular inferior a 4 µm.

15 En el método acorde con la invención para la producción de nanopartículas poliméricas se produce primero una emulsión cruda (emulsión previa), la cual contiene gotas de los monómeros (y dado el caso otros componentes orgánicos) emulsificadas en el no solvente. La preparación de la emulsión cruda (emulsión previa) puede ocurrir de diferentes formas.

20 Por ejemplo, primero que todo se disuelven, emulsifican o dispersan en los monómeros el fotoiniciador (P), la sustancia efectiva (E) y/o el principio activo (W).

La mezcla resultante de monómeros y dado el caso fotoiniciador (P), sustancia efectiva (E) y/o principio activo (W) puede ser emulsificada de manera burda bajo condiciones de bajo corte (por ejemplo agitación).

25 Es particularmente ventajoso ejecutar la producción de la emulsión cruda (emulsión previa) en el no solvente en un método continuo, donde en principio también puede aplicarse una elevación de temperatura. La emulsión cruda así obtenida (emulsión previa) contiene gotas relativamente grandes de los componentes orgánicos en el no solvente. En ello, por regla general el tamaño promedio de partícula es mayor a 5 µm, donde en particular también pueden presentarse numerosas gotas más grandes, por ejemplo con un tamaño promedio de partícula superior a 20 µm. Frecuentemente la emulsión cruda (emulsión previa) contiene agente dispersante o bien emulsificante y/o coloide protector. Estos agentes dispersantes o bien emulsificantes y/o coloides protectores pueden ser añadidos a la emulsión cruda en cualquier punto de tiempo, aunque también ellos pueden estar ya presentes en el no solvente (N) por introducción de los componentes orgánicos. Los emulsificantes adecuados son agentes dispersantes o bien agentes humectantes comunes en el mercado.

35 La introducción de energía de corte puede ocurrir de diferentes formas. La emulsión cruda (emulsión previa) puede ser tratada en modo de lote en una etapa o en etapas parciales o preferiblemente de modo continuo. La incorporación de energía de corte puede ocurrir mediante el paso de la emulsión cruda a través de un dispositivo continuo de emulsificación. Se entiende por un dispositivo continuo de emulsificación a los dispositivos que permiten la introducción de modo continuo de energía de corte, en una emulsión conducida de ellos.

40 Para esto se cuenta por ejemplo con agregados de rotor-estator, como máquinas dispersoras de corona de dientes o molinos coloidales y homogenizadores de alta presión. Las máquinas dispersoras con coronas de dientes son por regla general dispositivos con por lo menos un elemento de corte con un estator fijo hendido en forma de cruz y un rotor hendido que rota dentro del estator, el cual está instalado sobre un árbol de transmisión giratorio. Las máquinas dispersoras de corona de dientes adecuadas son obtenibles en el mercado.

45 Los molinos coloidales (ver molinos de rotor húmedo) exhiben por ejemplo rotores y estatores construidos de modo cónico, cuyas superficies pueden ser lisas o dentadas. Los agregados adecuados de rotor-estator contienen frecuentemente varios elementos de corte conectados uno después de otro.

En la presente invención se emplean preferiblemente particularmente los homogenizadores de alta presión, en los cuales la emulsión cruda (emulsión previa) es comprimida a una determinada presión a través de finas toberas.

50 El efecto homogeneizador se basa en la generación de corrientes turbulentas y/o laminares y diferencia de corte resultante de allí, así como cavitación cerca a las gotas más grandes, las cuales se fragmentan mediante ello. La diferencia de presión en la tobera está por regla general entre 10 y 1000 bar, preferiblemente 20 a 300 bar. En ello pueden emplearse toberas en forma por ejemplo de anillo o toberas de agujero.

Así mismo es posible el empleo de una así denominada cabeza de homogenización, la cual puede ser ajustable. Se prefieren las toberas de agujero, en particular aquellas de un diámetro de agujero de 0,3 a 0,5 mm. La emulsificación fina de la emulsión cruda puede ocurrir también mediante una cascada de homogenizadores de alta presión o una combinación de agregados rotor/estator y homogenizadores de alta presión. Se ha experimentado particularmente con dispositivos de emulsificación con una tobera formada con abertura en forma circular, que exhibe un elemento dividido formado con punta cónica y dispuesto de modo que puede ser ajustado, el cual se prolonga por lo menos parcialmente dentro de la abertura. El elemento divisor está dispuesto de modo que limita al corte transversal efectivo que está a disposición de la emulsión cruda para la circulación por la abertura. En el caso de una obstrucción de la abertura, esta puede ser eliminada fácilmente mediante un movimiento en el elemento divisor en la abertura dentro y/o desde ella hacia afuera. Son dispositivos adecuados las así denominadas válvula de ojo, las cuales son empleadas normalmente como válvulas de dosificación para regular el flujo de gases o líquidos.

Se alcanzan resultados particularmente buenos de emulsificación para las emulsiones crudas arriba descritas (emulsión previa) con un dispositivo, el cual exhibe un espacio previo así como un espacio de alivio de la presión unido con este media una abertura circular. En el espacio previo o en el espacio de presión está dispuesto un elemento divisor ajustable formado como una punta cónica, el cual se prolonga por lo menos parcialmente dentro de la abertura, donde la relación de la dimensión mayor (dE) del espacio previo transversal a la dirección de corriente al diámetro (dB) de la abertura es mayor a 10. Mediante esta elección de la dimensión del espacio previo transversal a la dirección de la corriente en relación con el diámetro de la abertura, se alcanza una fuerte aceleración de la emulsión cruda que circula inmediatamente antes de la abertura, cuando la relación de la longitud de la abertura al diámetro de la abertura es inferior a 1,0, en particular inferior a 0,6. La presión requerida de operación puede ser aplicada, en lo cual la emulsión cruda se condensa en la presión de homogenización con ayuda de una bomba, por ejemplo de una bomba de pistón.

En lugar de emplear una bomba, puede alcanzarse la presión de homogenización también mediante admisión en el recipiente de la emulsión cruda o bien de la suspensión pastosa de colorante, de un gas, como aire o nitrógeno.

En una forma particular de operar, se transforma en inerte la emulsión antes de la exposición a la luz, es decir se reduce claramente el contenido de oxígeno en la emulsión, mediante por ejemplo insuflado de gas inerte (por ejemplo nitrógeno o dióxido de carbono).

En una forma adecuada de operar del método acorde con la invención, puede conducirse la emulsión también varias veces a través de un dispositivo continuo de emulsificación y después exponérsela a la luz.

La invención se refiere también a un método para la producción de nanopartículas poliméricas, en el cual primero se genera una emulsión previa mediante agitación, y se trata entonces ésta mediante un método de emulsificación fina por entrada de energía de corte y a continuación se expone a la luz con una fuente adecuada de luz, por ejemplo una lámpara UV y se hace la fotopolimerización. La generación de la emulsión previa, la etapa del método de emulsificación fina y la fotopolimerización pueden ser ejecutadas por regla general a temperaturas de 5 a 90°C, en particular 10 a 50°C, en particular también a temperatura ambiente, donde las etapas individuales también pueden ser ejecutadas a diferentes temperaturas.

En una forma de operar de la invención, en el método para la producción de nanopartículas poliméricas se genera primero una emulsión previa y se trata entonces ésta mediante un método continuo de emulsificación fina bajo aplicación de energía de corte, donde las partículas emulsificadas que contienen los monómeros tienen un tamaño promedio inferior a 4 µm. A continuación se expone la emulsión fina a una fuente de luz UV y se hace la fotopolimerización. Con ello surgen pequeñas partículas de polímero, que están finamente distribuidas o bien dispersas en el no solvente.

La invención se refiere también a un método para la producción de partículas poliméricas, en particular de nanopartículas, en el cual la totalidad del método es ejecutada a una temperatura de 10 a 35°C.

La invención se refiere también a un método en el cual primero se genera una emulsión previa y se transforma ésta entonces en una fina emulsión mediante por ejemplo un método de rotor-estator (por ejemplo mediante un molino coloidal) o una máquina de dispersión de corona de dientes (en la cual la emulsión cruda es comprimida bajo alta presión a través de finas toberas). Preferiblemente, al mismo tiempo o inmediatamente después de la generación, esta fina emulsión es expuesta a la luz con una fuente de luz que UV y se hace la fotopolimerización. Esto puede ocurrir dotando el equipo después de la tobera o bien después de la cámara de alivio de presión con un segmento de exposición a la luz, a través del cual se conduce la emulsión.

Con esto se elimina o por lo menos claramente se reduce la coalescencia de las gotas no polimerizadas hasta gotas mayores, lo cual tiene como consecuencia que las nanopartículas polimerizadas generadas exhiben una distribución homogénea de tamaño de partícula. Esto puede ofrecer a las partículas que contienen principio activo o bien sustancia efectiva, una ventaja esencial puesto que la velocidad de entrega de principio activo o bien sustancia

efectiva está correlacionada con el tamaño de partícula de las partículas de polímero. Se suministran así formulaciones mejoradas "de baja liberación".

5 La presente invención se refiere también al empleo de las etapas del método o del método arriba expuestos para la producción de nanopartículas poliméricas donde estas nanopartículas también pueden contener una o varias sustancias efectivas (E) y/o uno o varios principios activos (W).

10 Otra forma de operar de la invención se refiere a partículas poliméricas finamente divididas, en particular nanopartículas, producibles según uno de los métodos arriba descritos. Estas partículas poliméricas pueden contener por ejemplo una o varias sustancias efectivas (E) y/o uno o varios principios activos (W). Las nanopartículas poliméricas tienen preferiblemente un tamaño promedio de partícula inferior a 4 µm; en particular ellas exhiben un tamaño promedio de partícula de 0,01 µm a 3,8 µm, preferiblemente de 0,05 a 3,0 µm.

La invención se refiere también a nanopartículas poliméricas que contienen por lo menos un poliacrilato y que exhiben un tamaño promedio de partícula de 0,05 µm a 3,0 µm.

15 En otra forma de operar, las nanopartículas poliméricas contienen por lo menos una sustancia efectiva (E) del grupo de los colorantes, aclaradores ópticos, sustancias que absorben UV y pigmentos. Preferiblemente, estas sustancias efectivas son distribuidas de modo homogéneo en el polímero.

Como pigmentos pueden emplearse los pigmentos naturales inorgánicos corrientes (por ejemplo tiza) o pigmentos sintéticos (por ejemplo óxido de titanio), pero también pigmentos orgánicos.

20 Como sustancias efectivas pueden ser introducidos en las nanopartículas poliméricas, por ejemplo para elevar el grado de blancura de los aclaradores ópticos, los cuales mediante su fluorescencia azulosa (color complementario) compensan el engrisamiento y adopción de color amarillento. Básicamente son adecuados aquí todos los colorantes fluorescentes que emiten color azul, por ejemplo los productos comercialmente disponibles, por ejemplo Ultraphor® (BASF), Leucophor® (Clariant) o Tinopal® (Ciba) u otros productos de las clases de sustancias químicas de los estilbenos, diestirilbifenilos, cumarina, naftalimida y los sistemas de benzoxazol y bencimidazol unidos por dobles enlaces.

25 Los aclaradores ópticos pueden ser introducidos en forma separada o conjuntamente con los monómeros en el proceso de producción. Si como sustancia efectiva se emplea un aclarador óptico, entonces en general su concentración está en 0,01 a 10 %, referido al peso de los monómeros.

30 La invención tiene también por objetivo nanopartículas poliméricas, que contienen por lo menos un principio activo (E). El principio activo puede pertenecer en particular a uno de los grupos de los pesticidas (por ejemplo un fungicida o un herbicida), biocidas (por ejemplo un bactericida), productos farmacéuticos y perfumes. En el método acorde con la invención, el contenido de principios activos se controla de modo focalizado y, dependiendo del principio activo, es diferente. En general el contenido está en 0,001 a 20 % en peso, referido a la cantidad de los monómeros empleados. En ello, preferiblemente el principio activo está distribuido homogéneamente en las partículas poliméricas.

35 Como herbicidas que pueden ser formulados con las nanopartículas acordes con la invención, son de mencionar por ejemplo las siguientes categorías a1) a a15):

a1) inhibidores de biosíntesis de lípidos;

a2) inhibidores de sintetasa de acetolactato (inhibidores ALS);

a3) inhibidores de fotosíntesis;

40 a4) inhibidores de oxidasa de protoporfirinógeno-IX;

a5) "herbicidas blanqueadores";

a6) inhibidores de sintetasa de enolpiruvil shikimato 3- fosfato (inhibidores EPSP);

a7) inhibidores de sintetasa de glutamina;

a8) inhibidores de sintetasa de 7,8-dihidropteroato (inhibidores DHP);

a9) inhibidores de mitosis;

a10) inhibidores de síntesis de ácidos grasos de cadena larga (inhibidores VLCFA);

a11) inhibidores de biosíntesis de celulosa;

a12) "herbicidas desacomplantes";

5 a13) herbicidas de auxina;

a14) inhibidores de transporte de auxina;

a15) herbicidas del grupo de benzoylprop, flamprop, flamprop-M, bromobutide, chlorfloreol, cinmetilin, metildymuron, etobenzanid, fosamine, metam, pyributicarb, oxaziclomefone, dazomet, triaziflam, bromuro de metilo y endothal.

10 De estas categorías a1) a a15) se emplean preferiblemente como principio activo:

15 a1) chlorazifop, clodinafop, clofop, cyhalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-p, fenthiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxyfop, haloxyfop-P, isoxapyrifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P, trifop, alloxidim, butoxidim, cletodim, cloproxiidim, cycloxiidim, profoxiidim, setoxiidim, tepraloxiidim, tralkoxiidim, butilatos, cicloatos, dialatos, dimepiperatos, EPTC, esprocarb, etiolatos, isopolinatos, methiobencarb, molinate, orbencarb, pebulate, prosulfocarb, sulfalatos, thiobencarb, tiocarbazil, trialatos, vernolatos, benfuresate, etofumesate, bensulide, pinoxaden.

20 a2) amidosulfurona, azimsulfurona, bensulfurona, chlorimurona, clorsulfurona, cinosulfurona, ciclosulfamurona, etametsulfurona, etoxisulfurona, flazasulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona, halosulfurona, imazosulfurona, iodosulfurona, mesosulfurona, metsulfurona, nicosulfurona, oxasulfurona, primisulfurona, prosulfurona, pirazosulfurona, rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona, tifensulfurona, triasulfurona, tribenurona, trifloxisulfurona, triflusulfurona, tritosulfurona, imazametabenz, imazamox imazapic, imazapyr, imazaquin, imazetapyr, cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam, bispyribac, pyriminobac, propoxicarbazona, flucarbazona, pyribenzoxim, pyriftalid, pyriothiobac, flucetosulfuron, orthosulfamuron, pyrimisulfan.

25 a3) atratona, atrazine, ametryne, aziprotryne, cyanazine, cyanatryne, chlorazine, cyprazine, desmetryne, dimetametryne, dipropetryn, eglinazine, ipazine, mesoprazine, metometona, metoprotryne, procyzine, proglinazine, prometona, prometryne, propazine, sebutylazine, secbumetona, simazine, simetona, simetryne, terbumetona, terbuthylazine, terbutryne, trietazine, ametrídone, amibuzina, hexazinone, isometiozina, metamitrona, metribuzina, bromacil, isocil, lenacil, terbacil, bromopirazona, cloridazona, dimidazona, desmedipham, fenisopham, fenmedipham, fenmedipham-etil, benzotiazurona, buthiurona, etidimurona, isourona, metabenzotiazurona, monoisourona, tebuthiurona, thiazafurona, anisurona, buturona, clorobromurona, cloroeturona, clorotolurona, cloroxurona, difenoxurona, dimefurona, diurona, fenurona, fluometurona, fluotiurona, isoproturona, linurona, metiurona, metobenzurona, metobromurona, metoxurona, monolinurona, monurona, neburona, paraflurona, fenobenzurona, sidurona, tetraflurona, thidiazurona, cyperquat, dietamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat, paraquat, bromobonil, bromoxinil, chloroxinil, iodobonil, ioxinil, amicarbazone, bromofenoxim, flumezina, metazole, bentazone, propanil, pentanochlor, pyridate, pyridafol.

40 a4) acifluorfen, bifenox, chlometoxifen, chlornitrofen, etoxifen, fluorodifen, fluoroglycofen, fluoronitrofen, fomesafen, furyloxifen, halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen, fluazolate, pyraflufen, cinidon-etil, flumiclorac, flumioxazin, flumipropyn, fluthiacet, thidiazimin, oxadiazon, oxadiargyl, azafenidin, carfentrazone, sulfentrazone, pentoxazone, benzfendazole, butafenacil, pyraclozil, profluzol, flufenpyr, fluproacil, nipyraclufen, etniproimid, bencarbazona.

45 a5) metflurazon, norflurazon, flufenican, diflufenican, picolinafen, beflubutamid, fluridone, flurochloridone, flurtamone, mesotrione, sulcotrione, isoxachlortole, isoxaflutole, benzofenap, pyrazolynate, pyrazoxifen, benzobicyclon, amitrole, clomazone, acilometifen, 4-(3-trifluorometil-fenoxi)-2-(4-trifluorometilfenil)pirimidina, ver EP-A 723960, topamezone, 4-hidroxi-3-[[2-metil-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonyl]bencilo [3.2.1]oct-3-en-2-ona, conocido de WO 00/15615, 4-hidroxi-3-[[2-(2-metoxietoxi)metil-6-(trifluoro-metil)-3-piridinil]carbonyl]bencilo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, ver WO 01/94339, 4-hidroxi-3-[4-(metilsulfonil)-2-nitrobenzoyl]bencilo[3.2.1]-oct-3-en-2-ona, ver EP-A 338992, 2-[2-cloro-4-(metilsulfonil)-3-[(2,2,2-trifluoroetoxi)metil]-benzoyl]-3-hidroxi-2-ciclohexen-1-ona (ver DE 19846792), pyrasulfotole.

50

a6) glifosato;

a7) glufosinato y bilanaphos.

a8) asulam.

5 a9) benfluralin, butralin, dinitramine, etalfluralin, fluchloralin, isopropalin, metalpropalin, nitralin, oryzalin, pendimetalin, prodiamine, profluralin, trifluralin, amiprofos-metil, butamifos, dithiopyr, thiazopyr, propyzamide, tebutam, chlorthal, carbetamide, chlorbufam, chlorpropham, propham.

10 a10) acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, delachlor, dietatyl, dimetachlor, dimethenamid, dimethenamid-P, metazachlor, metolachlor, S-metolachlor, pretilachlor, propachlor, propisochlor, prynachlor, terbuchlor, thenylchlor, xylachlor, allidochlor, CDEA, epronaz, difenamid, napropamide, naproanilide, petoxamid, flufenacet, mefenacet, fentrazamide, anilofos, piperophos, cafenstrole, indanofan, tridiphane.

a11) dichlobenil, chlorthiamid, isoxaben, flupoxam.

a12) dinofenate, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofen, medinoterb.

15 a13) clomeprop, 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPA thioetil, dichlorprop, dichlorprop-P, mecoprop, mecoprop-P, 2,4-DB, MCPB, chloramben, dicamba, 2,3,6-TBA, tricamba, clopyralid, fluroxipyr, picloram, triclopyr, benazolin, aminopyralid;

a14) naptalam, diflufenzopyr.

a15) benzoylprop, flamprop, flamprop-M, bromobutide, chlorflurenol, cinmetilin, metildymron, etobenzanid, fosamine, metam, pyributicarb, oxaziclomefone, dazomet, triaziflam, metil bromide, endothal.

20 Respecto a los herbicidas que pueden ser utilizados como principios activos acordes con la invención, se remite a "Farm Chemicals Handbook 2000 Vol. 86, Meister Publishing Company, 2000" así como a "W. H. Ahrens, Herbicide Handbook, 7th Edition, Weed Science Society of America, 1994".

25 Como fungicidas que pueden ser formulados en las nanopartículas acordes con la invención, son de mencionar por ejemplo: estrobilurinas, por ejemplo Azoxistrobin, Dimoxistrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-metil, Metominostrobin, Picoxistrobin, Pyraclostrobin, Trifloxistrobin, Orystastrobin, éster del ácido (2-cloro-5-[1-(3-metilbenciloxiimino)-etil]-bencil)-carbámico, metiléster del ácido (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridin-2-ilmetoxiimino)-etil]-bencil)-carbámico, metiléster del ácido 2-(orto-(2,5-dimetilfenil-oximetil)fenil)-3-metoxi- acrílico;

Carboxamidas como por ejemplo

30 a) Carboxanilidas: Benalaxyl, Benodanil, Boscalid, Carboxin, Mepronil, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxicarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamide, Tiadinil, 4-difluormetil-2-metil-tiazol-5-carbox-(4'-brom-bifenil-2-il)-amida, 4-difluormetil-2-metil-tiazol-5-carbox-(4'-trifluormetil-bifenil-2-il)-amida, 4-difluormetil-2-metil-tiazol-5-carbox-(4'-cloro-3'-fluor-bifenil-2-il)-amida, 3-difluormetil-1-metil-pirazol-4-carbox-(3',4'-dicloro-4-fluor-bifenil-2-il)-amida, 3-difluormetil-1-metil-pirazol-4-carbox-(3',4'-dicloro-5-fluor-bifenil-2-il)-amida, 3,4-dicloro-isotiazol-5-carbox-(2-ciano-fenil)-amida;

b) Carbonxamorfolidas: Dimetomorph, Flumorph;

35 c) Benzoxamidas: Flumetover, Fluopicolide (Picobenzamid), Zoxamide;

d) Otras carboxamidas: Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-metil-sulfonilamino-3-metil-butiramida, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-etilsulfonilamino-3-metil-butiramida;

Azoles como por ejemplo.

40 a) Triazoles: Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenoconazole, Diniconazole, Enilconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Flusilazole, Fluquinconazole, Flutriafol, Hexaconazol, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazol, Myclobutanil, Penconazole, Propiconazole, Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimenol, Triadimefon, Triticonazole;

- b) Imidazoles: Cyazofamid, Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole;
- c) Benzimidazoles: Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Thiabendazole;
- d) Otros: Etaboxam, Etridiazole, Hymexazole;

Compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno como por ejemplo

- 5
  - a) piridinas: Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina;
  - b) pirimidinas: Bupirimate, Cyprodinil, Ferimzone, Fenarimol, Mepanipyrim, Nuarimol, Pyrimetamil;
  - c) piperazinas: Triforine;
  - d) pirroles: Fludioxonil, Fencpiclonil;
  - e) morfolinás: Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph;
- 10
  - f) dicarboximidás: Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
  - g) otros: Acibenzolar-S-metil, Anilazin, Captan, Captafol, Dazomet, Diclomezine, Fenoxanil, Folpet, Fenpropidin, Famoxadone, Fenamidone, Oclitilone, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon, Quinoxifen, Tricyclazole, 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluor-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-iodo-3-propil-cromen-4-ona, 3-(3-bromo-6-fluoro-2-metilindol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfondimetilamida.
- 15 Carbamatos y ditiocarbamatos como por ejemplo
  - a) ditiocarbamatos: Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metam, Propineb, Thiram, Zineb, Ziram;
  - b) carbamatos: Dietofencarb, Flubenthiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, metiléster del ácido 3-(4-cloro-fenil)-3-(2-isopropoxicarbonilamino-3-metil-butiritamino)-propiónico, (4-fluorfenil)éster del ácido N-(1-(1-(4-cianofenil) etilsulfonil)-but-2-il) carbámico.
- 20 Otros fungicidas como por ejemplo
  - a) guanidinas: Dodine, Iminoctadine, Guazatine;
  - b) compuestos órgano metálicos: sales de fentín;
  - c) compuestos heterocíclicos que contienen azufre: Isoprothiolane, Dithianon;
  - d) compuestos organofosforados: Edifenphos, Fosetyl, Fosetyl-aluminium, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-metil, ácido fosforoso y sus sales;
  - e) compuestos organoclorados: Thiophanate Metil, Chlorothalonil, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Flusulfamide, Phthalide, Hexachlorbenzol, Pencycuron, Quintozene;
  - f) derivados de nitrofenilo: Binapacryl, Dinocap, Dinobuton;
  - g) otros: Spiroxamine, Cyflufenamid, Cymoxanil, Metrafenon.
- 30 Como biocidas, que pueden ser formulados con las nanopartículas acordes con la invención, son de mencionar por ejemplo diversos bactericidas o algicidas comunes en el mercado. Los biocidas se usan en muchos campos y son empleados para combatir bacterias, hongos o algas. De acuerdo con la invención, se emplean biocidas orgánicos como principios activos. Son ejemplos de estas sustancias cloroisocianouratos, compuestos de amonio cuaternario (quats), hidantoina, isotiazolinona, parabeno, triclosan, 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol, fenoxietanol o hexahidrotiazina.
- 35

En una forma preferida de operar, se emplean biocidas orgánicos del grupo de la isotiazolin-3-ona. Preferiblemente, el principio activo biocida está presente en la mezcla orgánica de monómeros en una cantidad de 0,0001 a 10 % en peso, preferiblemente 0,001 a 1,5 % en peso, referido en cada caso al peso de monómeros.

Es conocido el empleo de compuestos del tipo de sustancias de la 3-isotiazolin-3-ona como componente biocida en diferentes materiales. En este tipo de sustancias se encuentran biocidas muy eficaces con perfil de acción parcialmente diferente. Frecuentemente se usan también combinaciones de diferentes 3-isotiazolin-3-onas, o también de una o varias 3-isotiazolin-3-onas con otros principios activos biocidas conocidos. En WO 1999/08530, EP-A 0457435, EP -A 0542721 y WO 2002/17716 se enumeran otros ejemplos de componentes biocidas.

Como perfumes pueden emplearse en el método acorde con la invención sustancias comunes que desempeñan un estímulo olfatorio, por ejemplo sustancias odoríferas fragantes, que se usan en el campo de la perfumería (por ejemplo vainillina o citral). Es de particular interés el empleo de sustancias odoríferas en las nanopartículas, para productos domésticos y la industria los cosméticos.

10 Como principios activos farmacéuticos pueden emplearse las diferentes sustancias farmacéuticas, por ejemplo analgésicos (como ibuprofeno), antidiabéticos, inhibidores de HMG-CoA-reductasa, inhibidores de resorción de colesterol, inhibidores de resorción de ácido galénico, antioxidantes, antibióticos, anti-hipertensivos, principios activos oncológicos y otros.

Existen diferentes variantes preferidas para el método de producción acorde con la invención.

15 En la introducción en la fase acuosa de monómeros capaces de polimerizar, ha probado ser ventajoso incluir sustancias auxiliares adicionales. Por ejemplo pueden emplearse uno o varios agentes dispersantes o bien emulsificantes. Estos tienen, entre otros, el objetivo de conducir a una configuración rápida y lo más completa posible de la superficie límite entre las fases orgánica y acuosa.

20 Como agentes dispersantes encuentran aplicación preferiblemente por ejemplo componentes del grupo del polietilenglicoléter (como por ejemplo el producto comercial Lutensol® TO-8, productor BASF, Ludwigshafen). El o los agentes dispersantes se usan por regla general en una cantidad de 1 a 20 % en peso, en particular 2 a 10 % en peso referido al monómero empleado.

25 En una forma preferida de operar de la invención se emplean, parte de los monómeros capaces de polimerizar (M), adicionalmente uno o varios fotoiniciadores (P). Como fotoiniciadores pueden emplearse por ejemplo un óxido de acil-fosfina (como por ejemplo el producto comercial Lucirin® TPO, productor BASF). El fotoiniciador es añadido por regla general en una cantidad de 0,2 a 5 % en peso, en particular 0,5 a 3 % en peso referido al monómero empleado.

30 En otra forma de operar de la invención, se produce primero una emulsión, la cual aparte del monómero capaz de polimerizar (M) y dado el caso otras sustancias auxiliares en el no solvente (N), preferiblemente agua, contiene otra sustancia efectiva adicional (E). Estas sustancias efectivas (E) son preferiblemente colorantes (como por ejemplo colorantes de fluorescencia o colorantes NIR), aclaradores ópticos, sustancias que absorben o pigmentos.

Preferiblemente, en la producción de las nanopartículas poliméricas se emplean por lo menos dos monómeros (M) diferentes, con lo cual pueden "ajustarse" más exactamente las propiedades físicas del producto polimérico.

35 Los monómeros (M) capaces de polimerizar son empleados conjuntamente con el no solvente (N) agua. En el método para la producción de las nanopartículas poliméricas se genera preferiblemente primero una emulsión previa mediante agitación mecánica y se trata esta mediante métodos corrientes de emulsificación fina y a continuación se expone a la luz con una fuente adecuada de luz por un período de tiempo de aproximadamente 0,5 segundos a 3 minutos y se hace la fotopolimerización.

40 Como sustancias efectivas (E) ellas pueden contener por ejemplo uno o varios (por ejemplo dos) componentes del grupo de los colorantes, aclaradores ópticos, sustancias que absorben UV y pigmentos.

En la ejecución del método acorde con la invención, por regla general la sustancia efectiva (E) es almacenada físicamente. Dependiendo del tipo de sustancia efectiva (E) empleada puede influirse de modo focalizado en la estructura de las nanopartículas poliméricas. Pueden emplearse también conjuntamente varias sustancias efectivas (E).

45 Mediante la introducción en el no solvente del monómero capaz de polimerizar y de las sustancias auxiliares, se genera por lo común una miniemulsión de aceite en agua. Ésta puede entonces ser expuesta directamente a la luz con una fuente adecuada de luz (L), como por ejemplo una lámpara UV. En ello ocurre una fotopolimerización espontánea de las numerosas "pequeñas gotas de aceite". Resulta una dispersión de partículas poliméricas sólidas en forma de gotas. Sin embargo, también es posible ejecutar el método acorde con la invención en un proceso continuo.

Por ejemplo, en un gran recipiente con agitación se genera una "emulsión previa" de los componentes individuales (M), (D), (N), (P) y/o (E) y/o (W). Esta emulsión previa es entonces transformada según métodos conocidos de la tecnología de emulsificación fina (como por ejemplo empleo de ultrasonido, emulsificación de alta presión, método de rotor-estator) en una "emulsión fina". A continuación puede ocurrir entonces la fotopolimerización mediante tratamiento de la emulsión fina con una fuente de luz adecuada (L).

Como fuente de luz sirve en particular un emisor UV, por ejemplo una lámpara de Hg, una lámpara de Hg dotada con metal, una lámpara de xenón o un emisor excimer.

Las nanopartículas poliméricas producidas según el método acorde con la invención proveen numerosas aplicaciones. Por ejemplo, ellas pueden ser empleadas como agentes protectores contra la luz para plásticos o en la cosmética y dermatología para la protección de la piel ante la luz ultravioleta, por ejemplo cuando se emplea como sustancia efectiva (E) una sustancia que absorbe UV. También es posible el empleo en la industria del plástico y papel, por ejemplo con nanopartículas que aclaran (las cuales contienen como sustancia efectiva por ejemplo un aclarador óptico) y el empleo como sustancias para el marcado, por ejemplo la producción de billetes de banco o documentos a prueba de falsificación.

En el empleo de principios activos surge la posibilidad de producir partículas poliméricas que entregan el principio activo sólo paulatinamente ("formulaciones de liberación controlada"). Esto es de importancia en particular en el campo farmacéutico y para los agentes protectores de plantas.

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra en detalle la invención, sin que sean por ello limitantes.

#### **Ejemplo 1**

##### **20 1A) producción de nanopartículas de poliéter-poliacrilato**

Se empleó como monómero Laromer 8863 (un trimetilol-propan-triacrilato etoxilado, productor: BASF AG), como fotoiniciador se empleó Lucirin TPO (un óxido aromático de acilfosfina, productor: BASF AG, 1,0 % en peso referido al peso del monómero). Se mezclaron en una primera etapa primero 2 g de los monómeros con el fotoiniciador. En un segundo recipiente se añadieron a 18 g de agua, el agente dispersante Lutensol TO-8 (un etoxilato de oxoalcohol, productor: BASF AG; 4 % en peso referido a la cantidad de monómeros).

A continuación se añadió bajo agitación a la mezcla acuosa con el agente dispersante, la mezcla de monómero y fotoiniciador. La emulsión cruda así obtenida pudo ser transformada mediante aplicación por 10 minutos de ultrasonido (equipo de ultrasonido "Sonifier 250" del productor Branson, 150 W), en una emulsión fina.

Esta emulsión fina fue sometida entonces a una exposición de UV por 2 minutos con una lámpara de mercurio dotada con galio, con lo cual ocurrió la polimerización de los monómeros.

Después de la polimerización inicial mediante exposición a UV, las partículas poliméricas formadas fueron separadas por centrifugación y secadas. Se obtuvieron nanopartículas en forma de pequeñas esferas de poliacrilato que se adherían una a otra. Estas fueron investigadas mediante microscopía de electrones. En ello se mostró un diámetro de la mayoría de las partículas de 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$ , las partículas individuales tenían un diámetro de 0,8 a 2  $\mu\text{m}$ .

##### **1B) Producción de nanopartículas de Laromer POB4F**

De manera análoga al ejemplo 1A se genera una mezcla proveniente de 2 g del componente monómero Laromer POB4F (productor: BASF AG) y del fotoiniciador Lucirin TPO (un óxido aromático de acilfosfina, productor: BASF AG, 1,0 % en peso referido al peso total de monómeros). En un segundo recipiente se añadieron a 18 g de agua, el agente dispersante Lutensol TO-8 (un etoxilato de oxoalcohol, productor: BASF AG; 5 % en peso referido a la cantidad de monómeros).

A continuación se añaden la mezcla de monómero y fotoiniciador bajo agitación intensa a la solución acuosa con el agente dispersante. La así obtenida emulsión cruda puede ser sometida a una emulsificación de alta presión (50 bar, 25°C, diámetro de tobera 0,3 mm) y ser transformada en una emulsión fina. Por retiro de la cámara de micronización ésta emulsión fina es sometida entonces a una exposición a la luz UV con una lámpara de mercurio directamente, donde ocurre la fotopolimerización de los monómeros. Las partículas de polímero son nanopartículas con diámetros de aproximadamente 0,2 a 0,8  $\mu\text{m}$ .

##### **1C) Producción de nanopartículas de Laromer 8987**

De modo análogo al ejemplo 1A se genera una mezcla proveniente de 1 g de componente de monómero Laromer 8987 (productor: BASF AG) y el fotoiniciador Lucirin TPO (un óxido de acilfosfina aromático con un máximo de absorción UV de aproximadamente 380 nm; productor: BASF AG, 1,0 % en peso referido al peso del monómero). En un segundo recipiente se añaden a 18 g de agua, el agente dispersante Lutensol TO-8 (un etoxilato de oxoalcohol, productor: BASF AG; 3 % en peso referido a la cantidad de monómeros).

A continuación se añaden bajo agitación la mezcla de monómeros y fotoiniciador a la mezcla acuosa con el agente dispersante. La emulsión cruda así obtenida puede ser sometida a una emulsificación de alta presión y ser transformada en una emulsión fina. Por retiro de la cámara de micronización ésta emulsión fina es entonces sometida directamente entonces a una exposición a la luz UV con una lámpara de mercurio (150 Watt), donde ocurre la fotopolimerización de los monómeros. Las partículas de polímeros son nanopartículas con diámetros de aproximadamente 0,2 a 0,8 µm.

## Ejemplo 2

### 2A) Producción de nanopartículas mediante el empleo de un colorante de fluorescencia

De modo análogo a la producción en el ejemplo 1a se produjeron nanopartículas por uso adicional de 2 % en peso, referido al peso de los monómeros, del colorante de fluorescencia común en el mercado Rojo Lumogen-F 300 (productor BASF). En ello se añadió el colorante a la mezcla de monómeros y fotoiniciador y se añadió entonces esta mezcla a un recipiente que contenía la fase acuosa. Se obtuvieron nanopartículas poliméricas que están "penetradas por el color" de modo homogéneo con la sustancia efectiva. Ellas se emplean por ejemplo para la producción de una cobertura fluorescente o como agentes para el marcado.

### 2B) Producción de nanopartículas empleando un colorante de fluorescencia

De modo análogo a la producción en el ejemplo 2a) se pueden producir nanopartículas mediante uso adicional de 4 % en peso, referido al peso del monómero, del colorante de fluorescencia común en el mercado Rojo Lumogen-F 300. En ello se añadió el colorante a la mezcla de monómero y fotoiniciador y se añadió entonces esta mezcla a un recipiente que contenía la fase acuosa. Se obtienen nanopartículas poliméricas que son homogéneas pero están más "penetradas por el color", de la sustancia efectiva. Ellas se emplean por ejemplo para la producción de una cobertura fluorescente.

### 2c) Producción de nanopartículas empleando un colorante de fluorescencia

De modo análogo a la producción en el ejemplo 1c, se producen nanopartículas con uso adicional de 2 % en peso, referido al peso del monómero, del colorante de fluorescencia común en el mercado Palanil Leuchtrot G (productor: Dystar, Leverkusen). En ello el colorante es añadido a la mezcla de monómero y fotoiniciador y se añade entonces esta mezcla a un recipiente que contiene la fase acuosa. Se obtienen partículas nanopartículas poliméricas que están "penetradas por el color" de modo homogéneo con la sustancia efectiva.

## Ejemplo 3

### 3a) Producción de nanopartículas empleando como sustancia efectiva un aclarador óptico

En la producción de las nanopartículas poliméricas con aclaradores ópticos es posible aplicar el aclarador sólo o también como mezcla. Los aclaradores ópticos son por regla general productos comunes en el mercado y conocidos. Por ejemplo ellos están descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A18, p. 156-161, o pueden ser obtenidos según los métodos allí mencionados.

Preferiblemente se emplean uno o varios aclaradores ópticos de las categorías de la cumarina, naftalimida y de los compuestos de estirilo, en particular de los 1,4-di-estiril-bencenos cianosustituídos.

A la emulsión mencionada en el ejemplo se añadió como sustancia efectiva 3 % en peso, referido al peso de monómero, del aclarador óptico común en el mercado Lumogen-Violett 570 (productor: BASF). Después de la exposición a la luz y separación se obtuvieron nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen el aclarador óptico. Ellas pueden ser empleadas como aditivos para aclarar en la industria del plástico y el papel.

### 3b) Producción de nanopartículas empleando como sustancia efectiva Ultraphor SFGplus

A la emulsión mencionada en el ejemplo 1a se añade como sustancia efectiva 2 % en peso, referido al peso del monómero, del aclarador óptico común en el mercado Ultraphor SFGplus (productor: BASF). Esta es transformada por un método de emulsificación de alta presión en una emulsión fina y por extracción de la tobera expuesto a la luz

UV. Después de la exposición a la luz y separación se obtienen nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen el aclarador óptico.

### 3c) Producción de nanopartículas empleando como sustancia efectiva Ultraphor RN

5 A la mezcla de monómeros y fotoiniciador mencionada en el ejemplo 1a se añade como sustancia efectiva 1 % en peso, referido al peso del monómero, del aclarador óptico común en el mercado Ultraphor RN (productor: BASF). A temperatura ambiente ésta es sometida a un método de emulsificación a alta presión y por extracción de la tobera es expuesta a la luz con UV. Después de la exposición a la luz y separación se obtienen nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen el aclarador óptico.

### Ejemplo 4

#### 10 4a) Producción de nanopartículas empleando una sustancia que absorbe UV

15 A la emulsión mencionada en el ejemplo 1a se añadieron como sustancia efectiva 1,5 % en peso, referido al peso del monómero, de la sustancia común en el mercado que absorbe UV Uvinul 3039 (sustancia que absorbe UV del tipo cianacrilato; productor BASF). Después de la exposición a la luz y separación se obtuvieron nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen la sustancia que absorbe UV. Ellas pueden ser empleadas por ejemplo como agente protector contra la luz para lacas y plásticos o en la producción de cosméticos.

#### 4b) Producción de nanopartículas empleando Uvinul 3008

20 A la emulsión mencionada en el ejemplo 1a se añade como sustancia efectiva 2,0 % en peso, referido al peso del monómero, de la sustancia común en el mercado que absorbe UV Uvinul 3008 (sustancia que absorbe UV del tipo hidroxibenzofenona; productor BASF). Después de la exposición a la luz de la emulsión fina generada mediante ultrasonido o emulsificación por alta presión y de la separación, pueden aislarse las nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen la sustancia que absorbe UV. Ellas pueden emplearse por ejemplo la producción de cosméticos.

#### 4c) Producción de nanopartículas mediante el empleo de Uvinul 3008

25 A la mezcla de monómeros y un fotoiniciador común en el mercado del tipo benzofenona mencionada en el ejemplo 1a (1 % en peso referida a la cantidad de monómero) se añade como sustancia efectiva 8,0 % en peso, referido al peso de monómero, de la sustancia común en el mercado que absorbe UV Uvinul 3008 (sustancia que absorbe UV del tipo hidroxibenzofenona; productor BASF). Después de la exposición a la luz de la emulsión fina generada mediante emulsificación a alta presión y de la separación, pueden obtenerse nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen las partículas de la sustancia que absorbe UV.

#### 30 4d) Producción de nanopartículas mediante empleo de Tinuvin P

A la emulsión mencionada en el ejemplo 1a se añade como sustancia efectiva 3,0 % en peso, referido al peso de monómero, de la sustancia común en el mercado que absorbe UV Tinuvin P (sustancia que absorbe UV del tipo benzotriazol; productor Ciba, Suiza).

35 Después de la exposición a la luz de la emulsión fina generada mediante ultrasonido o emulsificación por alta presión y de la separación, pueden aislarse según métodos comunes las nanopartículas que son homogéneas y contienen la sustancia que absorbe UV. Ellas pueden ser empleadas como agentes protectores contra la luz.

### Ejemplo 5

#### 5a) Producción de nanopartículas mediante empleo de epoxiconazol como principio activo

40 A la mezcla de monómero y fotoiniciador mencionada en el ejemplo 1a se añade como principio activo 5 % en peso, referido al peso del monómero, del pesticida común en el mercado epoxiconazol (fungicida de cereales, productor BASF). Después de la exposición a la luz de la emulsión fina generada y de la separación pueden obtenerse nanopartículas polimerizadas que son homogéneas y contienen las partículas de pesticida.

45 Mediante la adición de 0,5 % en peso de rojo Lumogen-F como colorante y adicionalmente de 5 % en peso, referido al peso de monómero, del pesticida común en el mercado epoxiconazol como principio activo, se producen nanopartículas que están homogéneamente coloreadas y contienen el principio activo en la matriz de polímeros.

**5b) Producción de nanopartículas mediante el empleo de un componente de biocida**

5 A la mezcla de monómero y fotoiniciador mencionada en el ejemplo 1a se añade como componente de principio activo 4 % en peso, referido al peso de monómero, del biocida común en el mercado 2-metil-2H-isotiazol-3-ona. Después de la exposición a la luz de la emulsión fina generada y de la separación pueden obtenerse nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen el biocida en las partículas.

**5c) Producción de nanopartículas por adición de un principio activo farmacéutico**

10 A la mezcla de monómeros y fotoiniciador mencionada en el ejemplo 1a se añade como principio activo 5 % en peso, referido al peso del monómero, de la sustancia farmacéutica común en el mercado ibuprofeno. Después de la exposición a la luz de la emulsión fina generada y de la separación pueden obtenerse nanopartículas poliméricas que son homogéneas y contienen el principio activo farmacéutico en las partículas.

**5d) Producción de nanopartículas por empleo de vainillina**

15 A la mezcla de monómeros y fotoiniciador mencionada en el ejemplo 1a se añade como principio activo 1 % en peso, referido al peso de monómero, de la sustancia odorífera común en el mercado vainillaldehído. Después de la exposición a la luz de la emulsión fina generada y de la separación se obtienen nanopartículas poliméricas que exhiben un claro olor a vainilla y contienen homogéneamente distribuido el perfume en la partícula.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la producción de nanopartículas poliméricas, en el cual se genera primero en un no solvente (N) una emulsión previa de uno o varios monómeros capaces de polimerizar (M) así como uno o varios agentes dispersantes (D) y/o una o varias sustancias efectivas (E) del grupo de los colorantes, aclaradores ópticos, sustancias que absorben UV y pigmentos y/o uno o varios principios activos (W) del grupo de los pesticidas, biocidas, sustancias farmacéuticas y perfumes, y se trata esta emulsión previa entonces mediante un método continuo de emulsificación fina por introducción de energía de corte, donde las partículas emulsificadas que contienen los monómeros tienen un tamaño promedio de 0,01  $\mu\text{m}$  a 3,8  $\mu\text{m}$ , y a continuación se exponen a la luz con una fuente de luz UV (L) y se hace la fotopolimerización, donde como no solvente (N) se emplea agua y donde ocurre el método continuo de emulsificación fina, por aplicación de ultrasonido, emulsificación a alta presión y/o método de rotor-estator.
2. Método para la producción de nanopartículas poliméricas según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplean por lo menos dos diferentes monómeros (M).
3. Método para la producción de nanopartículas poliméricas según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** primero se mezcla el monómero capaz de polimerizar (M) con un fotoiniciador (P) y una o varias sustancias efectivas (E) y/o uno o varios principios activos (W), a continuación se genera una emulsión de esta mezcla junto con el no solvente (N) y el agente dispersante (D), y la emulsión fina así formada es sometida a una etapa de exposición a la luz con luz UV.
4. Método para la producción de nanopartículas poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** aparte del monómero de acrilato capaz de polimerizar y una sustancia efectiva (E) y/o un principio activo (W), se emplean adicionalmente uno o varios fotoiniciadores (P).
5. Método para la producción de nanopartículas poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el método es ejecutado a una temperatura de 10 a 50°C.
6. Método para la producción de nanopartículas poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se genera primero una emulsión previa y se transforma esta entonces mediante un método de rotor-estator o mediante un método de homogeneización a alta presión, en una emulsión fina y se expone esta a la luz con una fuente de luz UV y se hace la fotopolimerización.