

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 544**

51 Int. Cl.:

B01J 13/18 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2009** **E 11171210 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013** **EP 2386353**

54 Título: **Suspensiones de microcápsulas de cubierta de silicato**

30 Prioridad:

12.09.2008 US 96397 P

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

21.11.2013

73 Titular/es:

**DOW CORNING CORPORATION (100.0%)
2200 West Salzburg Road
Midland, MI 48686-0994, US**

72 Inventor/es:

**GALEONE, FABRIZIO S.;
MARTEAUX, LEON ANDRE y
ZIMMERMAN, BRETT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 430 544 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

Suspensiones de microcápsulas de cubierta de silicato

Referencias cruzadas a solicitud relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de Patente de EE.UU N° 61/096397 según se presentó el 12 de Septiembre de 2008.

Campo técnico

Esta divulgación se refiere a procesos para la obtención de suspensiones acuosas de microcápsulas de cubierta de silicato que tienen una fracción en volumen de microcápsulas de al menos 30% que están libres de gel a 50°C durante al menos un mes.

10 Antecedentes

Se conocen suspensiones de microcápsulas que tienen cubierta de silicato y un núcleo líquido. Ejemplos representativos de estos tipos de suspensiones de microcápsulas con núcleo-cubiertas se describen en los documentos EP 0934773, EP 0941761, US 6.303.149, WO 03/066209, y GB 2416524.

15 El documento WO 2005/009604 A1 expone un proceso para preparar una suspensión acuosa de microcápsulas que comprenden una cubierta de sílice, estando dicha suspensión acuosa sustancialmente libre de sílice coloidal.

Un problema importante de las suspensiones de microcápsulas de núcleo líquido lipófilo / cubierta de silicato es la tendencia a convertirse en gel bajo ciertas condiciones. Por ejemplo, la gelificación ocurre a menudo con un aumento en el tamaño de las microcápsulas o a altas fracciones en volumen de microcápsulas en la suspensión. También, la gelificación puede ocurrir cuando la temperatura de la suspensión aumenta, o el pH cambia. De todas
20 formas, la causa de la gelificación es incierta, y esto recae en la necesidad de facilitar suspensiones de microcápsulas que tengan una estabilidad mejorada.

Los inventores actuales creen que las suspensiones de dichas microcápsulas gelifican y tienen una estabilidad limitada porque en la composición en suspensión hay presentes nanopartículas de sílice coloidal. Los inventores creen que estas partículas de sílice coloidal pueden agregarse para formar un gel con el tiempo, especialmente a elevadas temperaturas y/o a condiciones de pH no neutro. En consecuencia, se ha descubierto que si se reduce la concentración de las nanopartículas de sílice coloidal libres en la fase continua de la suspensión, o se vuelven inactivas, la gelificación se puede reducir o eliminar. Así, la presente divulgación se refiere a suspensiones de composición de microcápsulas con una estabilidad mejorada, aunque dichas suspensiones no formen parte de la invención reivindicada. Los procesos divulgados también proporcionan suspensiones de microcápsulas con estabilidad mejorada que tienen una mayor fracción en volumen de microcápsulas. El proceso presente también proporciona suspensiones de microcápsulas con estabilidad térmica y de pH de la suspensión mejorada. El presente proceso proporciona además composiciones caracterizadas porque el espesor de la cubierta de las microcápsulas de núcleo líquido lipófilo / cubierta de silicato son mejoradas significativamente sin gelificación.

Resumen

35 Esta divulgación se refiere suspensiones acuosas de microcápsulas de cubierta de silicato que tienen una fracción en volumen de al menos 30% y están libres de formación de gel a 50° C durante al menos un mes, aunque dichas suspensiones no forman parte de la invención reivindicada.

Esta divulgación además se refiere a un proceso para mejorar la estabilidad de una suspensión acuosa de microcápsulas de cubierta de silicato que comprende reducir el contenido sólido no volátil de la fase continua de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato a un porcentaje en peso menor de 0,3.

40 Esta divulgación además se refiere a un proceso para mejorar la estabilidad de una suspensión acuosa de microcápsulas de cubierta de silicato que comprende la adición de un agente de aislamiento de silicato coloidal a una suspensión acuosa de microcápsulas de cubierta de silicato y partículas de silicato coloidal, aunque dicho proceso no forma parte de la invención reivindicada.

45 Descripción Detallada

Las microcápsulas de cubierta de silicato se producen típicamente utilizando técnicas de suspensión acuosas que involucran la polimerización de precursores de silicato como un tetraalcoxilano. Las composiciones de suspensión de microcápsulas de cubierta de silicato resultantes a menudo tienen estabilidad de almacenamiento limitada, especialmente con respecto a cambios de temperatura y de pH.

50 Aunque no se desea estar ligado a ninguna teoría, los inventores presentes creen que la presencia de partículas de silicato coloidal en la suspensión de microcápsulas de cubierta de silicato puede ser la causa mayor de la inestabilidad de almacenamiento de estas suspensiones. Dichas partículas de silicato coloidal se pueden considerar como subproducto en la reacción de polimerización de tetraalcoxilano para producir la microcápsula de cubierta de

silicato. Los inventores presentes han descubierto que la estabilidad de almacenamiento de las suspensiones de microcápsulas de cubierta de silicato se mejora cuando la cantidad de partículas de silicato coloidal en la suspensión se reduce, o alternativamente, se vuelven no reactivas mediante la adición de un agente de aislamiento.

5 La presente divulgación proporciona suspensiones acuosas de microcápsulas de cubierta de silicato que tiene mejorada la estabilidad de almacenamiento, aunque dichas suspensiones no formen parte de la invención reivindicada. Las suspensiones acuosas divulgadas de microcápsulas de cubierta de silicato descritas tienen una fracción en volumen de al menos 30% y están libres de gel a 50°C durante al menos un mes.

10 Como se usa aquí "fracción en volumen" se refiere a la cantidad de microcápsulas de cubierta de silicato en la suspensión en una base volumen/volumen. La fracción en volumen se puede calcular mediante la suma del volumen ocupado por cada componente añadido a la suspensión, determinado mediante la división de la masa usada de cada componente por su densidad. Las suspensiones de microcápsulas de cubierta de silicato tienen al menos 30%, alternativamente, 40%, o alternativamente, 50% de fracción en volumen de las microcápsulas en suspensión.

15 Como se usa aquí "libre de gel" significa que la viscosidad de la suspensión no aumenta significativamente con el tiempo. Esto se puede valorar mediante simple comparación visual con la suspensión inicial y la envejecida. Típicamente, las suspensiones tienen viscosidad relativamente baja debido a que son de base acuosa. Si tras el envejecimiento a altas temperaturas, la suspensión se comporta como un gel, esto indica una falta de estabilidad. Para propósitos de esta divulgación, una suspensión se considera gelificada si no fluye a temperatura ambiente.

20 Los inventores creen que las partículas de silicato coloidal pueden dar cuenta de una porción importante del contenido no volátil de la fase continua de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato. Los inventores presentes han encontrado que reduciendo el contenido no volátil de la fase continua de la suspensión, mejora la estabilidad de almacenamiento. Como se usa aquí, la "suspensión" se define conteniendo una fase dispersa de las microcápsulas de cubierta de silicato sólidas en una fase acuosa continua. Típicamente, el intervalo de tamaños de sólido microcápsulas de cubierta de silicato sólidos es de 1 a 5 micrómetros. Otros componentes y materiales, no contenidos en la microcápsula de cubierta de silicato, se consideran parte de "la fase continua" de la suspensión. Por consiguiente, en una realización, el presente proceso implica reducir el contenido de sólido no volátil de la fase continua de la suspensión de las microcápsulas de cubierta de silicato a menos del 0,3 por ciento en peso, alternativamente a menos del 0,2 por ciento en peso, o alternativamente a menos del 0,1 por ciento en peso. Como se usa aquí, "el contenido sólido no volátil" se refiere a la masa de material sólido que queda después de someter la fase continua de la suspensión (separada de las microcápsulas) a condiciones que permitan al agua y otros materiales volátiles en la composición evaporarse. Para propósitos de esta divulgación, estas condiciones se definen como someter 2,5 g de la composición en un recipiente abierto colocado en un horno a 170°C hasta que se consigue un peso contante (peso constante se define como un cambio de peso de menos del 1% durante 2 horas).

35 En otra realización, el contenido sólido no volátil de la fase continua de la suspensión se reduce mediante la eliminación de al menos 50 % en peso, alternativamente 70 % por ciento en peso, alternativamente 90 % en peso de las partículas de silicato coloidal de la fase continua de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato.

40 Las partículas de silicato coloidal se pueden eliminar de la suspensión de microcápsulas de cubierta de silicato mediante cualquier técnica o proceso. Las partículas de silicato coloidal se pueden considerar como "nanopartículas" que tienen tamaños que promedian menos de 400 nanómetros. En una realización, las partículas de silicato coloidal se eliminan de la fase continua de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato mediante ultrafiltración. Como se usa aquí, "ultrafiltración" se refiere a un proceso de separación donde la suspensión de microcápsulas de cubierta de silicato que contiene partículas de silicato se somete a una presión hidráulica la cual fuerza el agua y las partículas de silicato coloidal a través de una membrana apropiada. En consecuencia, las partículas de silicato coloidal se eliminan de la suspensión de microcápsulas de cubierta de silicato durante el proceso de ultrafiltración, y se recoge como permeado en el proceso de ultrafiltración. Típicamente, la membrana tiene un tamaño de poro de 500nm, alternativamente de 450nm o alternativamente 400nm. Ejemplos representativos de membranas apropiadas incluyen aquellas disponibles en Millipore (Billerica, MA USA). Típicamente, una presión hidráulica de al menos 1,4 MPa (200psi) o 1,2 MPa se aplica a la suspensión durante el proceso de ultrafiltración. El equipo representativo de laboratorio para ultrafiltración es aquel proporcionado por Millipore (Billerica, MA USA). El equipo representativo de fabricación de ultrafiltración es el proporcionado por Tami Industries (TAMI Industries Nyons France) o Pall Corporation (East Hills, NY 11548).

45 En otra realización, la ultrafiltración ocurre con una adición paralela de agua a la suspensión de las microcápsulas de cubierta de silicato. Como se usa aquí, "adición paralela de agua" significa adición simultánea de cantidades de agua suficientes a la suspensión de la suspensión de microcápsulas de cubierta de silicato durante el proceso de ultrafiltración para reemplazar la cantidad de agua eliminada como permeado del proceso de ultrafiltración. Típicamente, la cantidad de agua añadida a la suspensión puede variar desde 90 a 110% del agua removida como permeado en el proceso de ultrafiltración.

60 Como un enfoque alternativo para eliminar las partículas de sílice coloidal, los inventores presentes creen que la estabilidad de las suspensiones acuosas de microcápsulas de cubierta de silicato se puede mejorar previniendo la coagulación y/o reacción conjunta de las partículas de sílice. En consecuencia, aunque no forma parte de la

III) polimerizar el tetraalcoxisilano en la interfase agua/aceite de la emulsión para formar una microcápsula que tiene un núcleo que contiene el acetite y una cubierta de silicato.

Como se usa aquí, "fase oleosa" abarca cualquier compuesto, o mezclas de compuestos que sean hidrófobos. Típicamente, la fase oleosa es líquida cuando se forma la emulsión de aceite en agua. La fase oleosa puede contener cualquier compuesto orgánico, silicona, o aceite basado en fluorocarbono, sean solos o combinados. La fase oleosa puede contener también cualquier disolvente o diluyente, el cual puede ser añadido con el propósito de solubilizar compuestos sólidos hidrófobos para crear una fase líquida oleosa durante la formación de la emulsión.

En una realización, la fase oleosa contiene un agente de protección solar. Los agentes de protección solar que se usan en esta realización pueden ser filtros solares líquidos y mezclas de los mismos. En la misma realización de esta invención pueden solubilizar filtros solares orgánicos sólidos en un buen disolvente antes de la encapsulación. Los agentes de protección solar en esta invención pueden ser por ejemplo DEA-metoxicinamato, triacina de dietilhexilbutamido, cinamato de diisopropil metilo, 1-(3,4-dimetoxifenil)-4,4-dimetil-1,3-pentanodiona, trisiloxano de drometrizol, 3-benzofenona, 4-benzofenona, alcanfor de 3-bencilideno, ácido sulfónico de alcanfor de 3-bencilideno, bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triacina, metoxidibenzoilmetano de butilo, alcanfor benzanconio metosulfato, diisopropilcinamato de etilo, 2-etilhexil dimetoxibencilideno dioximidazolidina propionato, PABA dimetil etilhexilo, salicilato de etilhexilo, triazona de etilhexilo, PABA de etilo, homosalato. P-metoxicinamato de isoamilo, antranilato de metilo, alcanfor 4-metilbencilideno, tetrametilbutilfenol de metilen-bis-benzotriazolilo, octocrileno, PABA, ácido fenilbencimidazol sulfónico, alcanfor de poliacrilamidometil bencilideno, 15-polisilicona, sulfonato de potasio fenilbencimidazol, sulfonato de sodio fenilbencimidazol, TEA-salicilato, ácido tereftalideno dialcanfor sulfónico, ácido 2,2-(1,4-fenileno)bis-(1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, ácido 2-(4-dietilamino-2-hidroxi-benzoil)-benzoico hexilester pero no está limitado a esta lista de absorbedor UV.

Otros ejemplos de materiales activos los cuales se pueden usar en la fase oleosa del presente proceso incluyen absorbedores UV usados en revestimientos, pinturas, materiales plásticos, impermeables o acabados textiles para mejorar la permeabilidad y resistencia al deterioro.

La fase oleosa puede contener otros componentes tales como una silicona, compuestos orgánicos, o activos de cuidado personal que son sustancialmente solubles con los otros componentes de la fase oleosa, y en cambio, es sustancialmente insoluble en agua. Así, otros componentes emolientes típicos pueden incluir: siliconas, como siloxanos volátiles, fluidos de polidimetilsiloxano, siloxanos de alto peso molecular (p.ej. $M_w > 1000$), incluyendo elastómeros de silicona y resinas; compuestos orgánicos tales como, aceites de hidrocarburos, ceras, emolientes, fragancias o composiciones de perfumes; y activos orgánicos de cuidado personal como vitaminas.

La fase oleosa se mezcla con una solución acuosa de un tensioactivo catiónico para formar una emulsión de aceite en agua.

Tensioactivos catiónicos útiles en esta invención pueden ser hidróxidos de amonio cuaternarios como el hidróxido de octil trimetil amonio, hidróxido de dodeciltrimetil amonio, hidróxido de hexadeciltrimetil amonio, hidróxido de octil dimetil bencil amonio, hidróxido de decil dimetil bencil amonio, hidróxido de didodecil dimetil amonio, hidróxido de dioctadecil dimetil amonio, hidróxido de trimetil de sebo amonio, e hidróxido de coco trimetil así como las sales correspondientes de estos materiales, aminas grasas y amidas de ácidos grasos y sus derivados, compuestos básicos de piridinio, bases de amonio cuaternarias de bencimidazolinas y aminas de polipropanolpolietanol pero no se limita a esta lista de tensioactivos catiónicos. Un tensioactivo catiónico preferido es el cloruro de cetil trimetil amonio.

Para los propósitos de esta invención, el tensioactivo catiónico se puede seleccionar de un tensioactivo anfótero como la cocamidopil betaína, hidroxisulfato de cocamidropilo, cocobetaína, cocoamidoacetato de sodio, betaína de cocodimetilo, ácido N-coco-3-aminobutírico y compuestos carboxilos de imidazolio pero no se limita a esta lista de tensioactivos anfóteros.

Los tensioactivos mencionados se pueden usar individualmente o en combinación. El tensioactivo catiónico o anfótero se disuelve en agua y la solución acuosa resultante se usa como un componente en la fase continua o acuosa de la emulsión de aceite en agua del paso I).

Aunque no se desea estar ligado a ninguna teoría, los inventores presentes creen que el uso de un tensioactivo catiónico o anfótero promueve la condensación y polimerización del tetraalcoxisilano en la interfase de las gotas emulsionadas de la composición del agente protector solar, llevando a microcápsulas no difusivas. El tetraalcoxisilano se hidroliza y se condensa en cuanto reacciona en la emulsión. El producto de la hidrólisis cargado aniónicamente es atraído el tensioactivo catiónico o anfótero en la interfase donde se forma la cubierta de polímero basada en silicio.

La concentración del tensioactivo catiónico durante la formación de la emulsión de aceite en agua debería estar entre 0,1% y 0,3% en peso de la concentración de la fase oleosa usada. Se ha encontrado que el uso de niveles bajos de tensioactivo catiónico o anfótero durante la emulsificación de la fase oleosa y la reacción con el alcoxisilano lleva a microcápsulas las cuales son más resistentes a la difusión o drenaje de la fase oleosa de las microcápsulas.

5 Tensioactivos auxiliares, y en particular tensioactivos no iónicos, se pueden añadir durante la formación de la emulsión de aceite en agua. Los tensioactivos no iónicos apropiados son; éteres alquilo de polioxilalquileno alquilo como éter de alquilo (12-14C) de cadena larga de polietilenglicol, éteres de polioxilalquileno sorbitan, ester de polioxilalquileno alcoxilato, éteres de polioxilalquileno alquilfenol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, alcohol polivinílico y alquilopolisacáridos, por ejemplo materiales de la estructura $R^1-O-(R^2O)_m-(G)_n$ donde R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o ramificado o un grupo alquilfenilo, R^2 representa un grupo alquilo, G representa un azúcar reducido, m denota 0 o un entero positivo y n representa un entero positivo como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.035.832 pero no se limita a esta lista de tensioactivos no iónicos.

15 La solución acuosa del tensioactivo catiónico o anfótero puede contener componentes adicionales/opcionales, siempre y cuando sean solubles en agua. Por ejemplo se puede añadir un disolvente orgánico miscible en agua como un alcohol o lactama. Además, se pueden añadir a la fase acuosa otros ingredientes solubles en agua que son usados comúnmente en formulaciones de cuidado personal. Dichos ingredientes incluyen tensioactivos adicionales, espesantes, conservantes, agentes antimicrobianos, y activos solubles en agua y fragancias.

20 La fase oleosa y la solución acuosa del tensioactivo catiónico o anfótero se mezclan para formar una emulsión de aceite en agua. La mezcla y la formación de la emulsión pueden ocurrir usando cualquier técnica conocida en la técnica de emulsión. Típicamente, se combinan la fase oleosa y la solución acuosa del tensioactivo catiónico o anfótero usando técnicas de agitación simple para formar una emulsión. El tamaño de partícula en la emulsión de aceite en agua se puede reducir luego antes de la adición del tetraalcoxisilano mediante cualquier dispositivo conocido en la técnica de emulsionado. Dispositivos útiles de emulsificación en esta invención pueden ser homogenizadores, sonolator, turbinas rotor-estator, molino coloidal, microfluidizador, cuchillas, hélices y cualquier combinación de las mismas pero no se limita a esta lista de aparatos de emulsificación. Este proceso adicional reduce aún más el tamaño de partícula de la emulsión de aceite en agua inicial a valores que varían entre 0,2 y 500 micrómetros, con tamaños típicos de partícula que varían entre 0,5 micrómetros y 100 micrómetros.

30 La relación en peso de la fase oleosa y fase acuosa en la emulsión puede estar generalmente entre 40:1 y 1:50, aunque las mas altas proporciones de fase acuosa son económicamente desventajosas particularmente cuando se forma una suspensión de microcápsulas. Normalmente la relación en peso de la fase oleosa y la fase acuosa está entre 2:1 y 1:3. Si la composición de la fase oleosa es altamente viscosa, se puede usar un proceso de inversión de fase en el cual la fase oleosa se mezcla con tensioactivo y una pequeña cantidad de agua, por ejemplo de 2,5 a 10% en peso basado en la fase oleosa, formando una emulsión de agua en aceite que se invierte a una emulsión de aceite en agua según se cizalla. Se puede añadir más agua para diluir la emulsión hasta la concentración requerida.

35 El segundo y tercer paso del presente proceso involucra la adición de un compuesto de silicio reactiva o enagua que comprende tetraalcoxisilano a la emulsión de aceite en agua, y polimerizar el tetraalcoxisilano en la interfazse aceite/agua de la emulsión. Aunque no se desea ligarse a ninguna teoría, los inventores presentes creen que el tercer paso de los efectos una "polimerización de la emulsión exsitu" por la cual el precursor tetraalcoxisilano se hidroliza y se condensa en la interfase aceite/agua llevando a la formación de microcápsula núcleo-cubiertas mediante una transferencia de fase de los precursores.

40 El tetraalcoxisilano, tal como tetraetoxisilano (TEOS), se puede usar en forma monomérica o como un condensado parcialmente líquido. El tetraalcoxisilano se puede usar junto con uno o más compuestos de silicio reactivo en agua que tiene al menos dos, preferiblemente al menos 3, grupos Si-OH o grupos hidrolizables unidos a silicio, por ejemplo un alquiltrialcoxisilano como metiltrimetoxisilano o un condensado líquido de un alquiltrialcoxilano. Los grupos hidrolizables pueden ser por ejemplo grupos alcoxi o aciloxi enlazados a silicio. El compuesto de silicio reactivo en agua puede comprender por ejemplo 75-100% en peso de tetraalcoxisilano y 0-25% de trialcoxisilano. Los grupos alquilo o alcoxi en los tetraalcoxisilanos u otros silanos preferiblemente contienen de 1 a 4 átomos de carbono, mas preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono. El tetraalcoxisilano, y otro compuesto de silicio reactivo en agua si se usan, se hidrolizan y se condensan para formar una red polimérica, que es una red tridimensional de material basado en silicio, que rodea las gotas emulsificadas de la composición de material lipófilo activo. El compuesto de silicio reactivo en agua preferiblemente consiste en al menos 75%, y más preferiblemente 90-100% de tetraalcoxisilano. Se ha descubierto que un tetraalcoxisilano forma efectivamente microcápsulas impermeables, que forman una red tridimensional que consiste sustancialmente en unidades de $SiO_{4/2}$.

55 El tetraalcoxisilano, y otros compuestos de silicio reactivos en agua si se usan, se pueden añadir a la emulsión de la composición de material activo como un líquido sin diluir o como una solución en un disolvente orgánico o en forma de emulsión. El tetraalcoxisilano y la emulsión de aceite en agua se mezclan durante la adición y la posterior polimerización para formar la cubierta de polímero basada en silicio en la superficie de las gotas emulsionadas. Se mezcla típicamente con técnicas de agitación. Las técnicas de agitación comunes son típicamente suficientes para mantener el tamaño de partícula de la emulsión de aceite en agua inicial mientras se permite al tetraalcoxisilano polimerizar y condensar en la interfase de aceite agua.

60

La cantidad de tetraalcoxisilano añadida en el paso II típicamente varía de 6/1 a 1/13, alternativamente desde 1,2/1 a 1/7,3, alternativamente de 1,3 a 1/6,1 basado en la cantidad en peso de la fase oleosa presente en la emulsión.

5 La polimerización del tetraalcoxisilano en la interfase aceite/agua típicamente es una reacción de condensación la cual se puede llevar a cabo a pH ácido, neutro o básico. La reacción de condensación se lleva a cabo generalmente a temperatura y presión ambiente, pero se puede llevar a cabo a temperatura aumentada, por ejemplo hasta 95°C, y a presión aumentada o disminuida, por ejemplo bajo vacío para arrastrar el alcohol volátil producido durante la reacción de condensación.

10 Cualquier catalizador conocido para promover la polimerización del tetraalcoxisilano se puede añadir en el paso III para formar la cubierta de la microcápsula. El catalizador es preferiblemente un compuesto orgánico metálico soluble en aceite, por ejemplo un compuesto orgánico de estaño, particularmente un compuesto organoestánico como un diester diorganoestánico, por ejemplo di(neodecanoato) de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño o diacetato de dibutilestaño, o alternativamente un carboxilato de estaño como octoato de estaño, o un compuesto orgánico de titanio como titanato de tetrabutilo. Se puede usar un catalizador organoestánico por ejemplo a 0,05 a 2% de peso basado en el compuesto de silicio reactivo en agua. Un catalizador organoestánico tiene la ventaja de catalizar efectivamente a pH neutro. El catalizador se mezcla típicamente con los componentes de la fase oleosa antes de ser emulsionado, debido a que esto promueve la condensación del compuesto de silicio reactivo en agua en la superficie de las gotas emulsionadas de la fase oleosa. Un catalizador se puede añadir alternativamente a la emulsión antes de la adición del compuesto de silicio reactivo en agua, o simultáneamente con el tetraalcoxisilano, o después de la adición del tetraalcoxisilano para endurecer y hacer más impermeable la cubierta de polímero basado en silicio que se ha formado. La encapsulación se puede de todas formas lograr sin catalizador. El catalizador, cuando se usa, se puede añadir sin diluir, o como una solución en un disolvente orgánico como un hidrocarburo, alcohol o cetona, o como un sistema multifásico como una emulsión o suspensión.

25 En una realización, la reacción de polimerización en el paso III) se permite proceder hasta formar la cubierta de una microcápsula que tiene al menos 18 nanómetros de espesor, alternativamente la cubierta tiene un espesor en el intervalo de 18 a 150 nanómetros, alternativamente de 18 a 100 nanómetros.

El espesor de la cubierta se puede determinar del tamaño de partícula (PS del inglés "particle size") de las microcápsulas resultantes en la suspensión y de las cantidades de la fase oleosa y tetraalcoxisilano usado en el proceso para prepararlas de acuerdo con lo siguiente:

$$\text{Espesor de cubierta (nm)} = [(PS/2) - [(PS/2) \cdot (\text{Carga}/100)^{1/3}]] \cdot 1000$$

30 donde PS es tamaño de partícula (Dv 0,5) expresado en micrómetros

$$\text{carga} = \text{Volumen de fase oleosa} \cdot 100 / (\text{Volumen de fase oleosa} + \text{Volumen de cubierta})$$

$$\text{Volumen de fase oleosa} = \text{Masa de fase oleosa} / \text{densidad fase oleosa}$$

$$\text{Volumen de cubierta} = \text{Masa de cubierta} / \text{densidad de la cubierta}$$

35 Esta ecuación se basa en las microcápsulas de forma esférica que tienen un diámetro promedio determinado mediante el tamaño promedio de partícula (Dv 0,5). En consecuencia, el espesor de la cubierta es la diferencia entre el radio de la microcápsula y el radio del material núcleo de la microcápsula.

$$\text{Espesor de la cubierta} = r_{\text{microcápsula}} - r_{\text{núcleo}}$$

$$\text{donde } r_{\text{microcápsula}} = (PS)/2$$

$$\text{y } r_{\text{núcleo}} = (PS/2) \cdot (\text{Carga}/100)^{1/3}$$

40 La carga representa el porcentaje de la microcápsula ocupada por el material núcleo, determinado mediante la cantidad de fase oleosa presente en la emulsión. Por lo tanto, la carga se calcula mediante la relación:

$$\text{Carga} = \text{Volumen de fase oleosa} \cdot 100 / (\text{Volumen de fase oleosa} + \text{Volumen de cubierta})$$

45 Volumen de fase oleosa = masa de fase oleosa / densidad fase oleosa. La masa de la fase oleosa en esta ecuación es la misma que la cantidad usada en el proceso (como para el paso I) para preparar las microcápsulas. En una realización de la presente invención, la fase oleosa es metoxicinamato de etilhexil (EHMC) que tiene una densidad de 1,011 g/ml.

50 El volumen de la cubierta = masa de la cubierta / densidad de sílice. El polímero basado en silicio que comprende la cubierta se espera que tenga una composición química promedio con la fórmula empírica SiO₂. Por lo tanto, la densidad de la cubierta se estima ser 2g/ml, la cual se aproxima a la densidad de la sílice (SiO₂). La masa de la cubierta se calcula a partir de la cantidad de tetraalcoxisilano añadido al proceso (como para el paso II). Más específicamente, la masa de la cubierta se basa en el rendimiento estequiométrico esperado del polímero basado en silicio de fórmula empírica SiO₂ que da el tipo y cantidad de tetraalcoxisilano usado en el proceso. En otra

realización, el tetraalcoxisilano es tetraetoxisilano (TEOS) que tiene una densidad de 0,934 g/ml. En esta realización, la hidrólisis asumida completa y la condensación de 1g de TEOS produce 0,288 g de polímero SiO₂ (sílice).

Ejemplos

5 Estos ejemplos intentan ilustrar la invención para alguien con experiencia ordinaria de la técnica y no se deben interpretar como límites al alcance de la invención establecida en las reivindicaciones. Todas las medidas y experimentos se llevaron a cabo a 23°C, a menos que se indique de otra manera. Todos los % se refieren a porcentaje en peso, a menos que se indique de otra manera.

Métodos de ensayo

10 Fracción de volumen – se determinó mediante la suma del volumen de cada componente añadido. El volumen se calculó mediante la división de la masa por la densidad.

Contenido sólido – se determinó mediante disponiendo 2,5 g de la fase continua de la suspensión en un horno a 170° C y monitorizando la muestra hasta que se logró un peso constante.

Ejemplo 1 (comparativo)

15 Se emulsificaron 350 g de EMHC (Parsol MCX®) en 540,9 g de agua que contenían 1,4 g de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 0,9 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador “APV Model 1000” que opera a 50 bar. Se añadió 12% de tetraetoxisilano (TEOS) a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,23 micrómetros (µm) en suspensión. El contenido sólido de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de las microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 2,71%. La suspensión de microcápsula gelificó después de un día a 50°C.

Ejemplo 2

25 Se preparó una suspensión de microcápsula idéntica a la del Ejemplo 1. Aunque, la suspensión se ultrafiltró con adición de agua paralelamente. El contenido sólido de la suspensión resultante se redujo a 0,29%. La suspensión de microcápsulas correspondiente fue estable más de un mes a 50°C sin formación de gel.

Ejemplo 3 (comparativo)

30 Se emulsionó 350 g de EHMC (Parsol MCX®) en 540,9 g de agua que contiene 1,4 g de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 0,9 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador “APV Model 1000” que opera a 50 bar. Se añadió 12% de tetraetoxisilano (TEOS) a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,23 micrómetros (µm) en suspensión. El contenido sólido inicial de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 2,71%. La filtración posterior de la suspensión sin la adición paralela de agua a la suspensión permitió alcanzar una fracción en volumen de microcápsula de 54,8 %. La suspensión altamente concentrada gelifica después de un día a 50°C.

Ejemplo 4

40 Se preparó una suspensión de microcápsula idéntica a la del Ejemplo 3. Sin embargo, la suspensión se filtró con adición de agua paralelamente. El contenido sólido de la suspensión resultante se redujo a 0,29%. Luego la suspensión se concentró mediante ultrafiltración para alcanzar una fracción en volumen de microcápsula de 54,8%. La suspensión de microcápsulas correspondiente aguanta más de un mes a 50°C sin formación de gel.

Ejemplo 5 (comparativo)

45 Se emulsionó 250 g de EHMC (Parsol MCX®) en 172,5 g de agua que contiene 0,7 g de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 0,46 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador “APV Model 1000” que opera a 50 bar. Se añadió 17,14% de tetraetoxisilano (TEOS) a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,35 micrómetros (µm) en suspensión. La fracción en volumen de la microcápsula en suspensión es 55%. El contenido sólido inicial de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 3,56%. La suspensión altamente concentrada gelifica después de un día a 50°C.

Ejemplo 6

Se preparó una suspensión de microcápsula similar a la del Ejemplo 5, pero que tiene un tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,43 micrómetros (µm) y una fracción en volumen de 55%. El contenido sólido inicial

de la fase continua del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 3,56%. La posterior ultrafiltración de la suspensión con adición paralela de agua a la suspensión redujo el contenido sólido de la fase continua a 0,11%. No se observó gelación en la suspensión altamente concentrada durante el proceso de filtración. La suspensión resultante de microcápsulas fue estable por más de un mes a 50°C sin gelación.

5 Ejemplo 7 (comparativo)

10 Se emulsionó 250 g de EHMC (Parsol MCX®) en 172,5 g de agua que contiene 0,7 de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 0,46 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador "APV Model 1000" que opera a 50 bar. Se añadió 17,14% de tetraetoxisilano (TEOS) a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,43 micrómetros (µm) en suspensión. La fracción en volumen de la microcápsula en suspensión es 52%. El contenido sólido inicial de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 3,92%. La neutralización a pH 8 de la suspensión mediante NaOH 0,1M sin adición de agua paralelamente a la suspensión llevó a una rápida gelación de la suspensión concentrada.

15 Ejemplo 8

20 Se preparó una suspensión de microcápsula idéntica a la del Ejemplo 7. Sin embargo, la suspensión se ultrafiltró con adición paralela de agua. El contenido sólido de la suspensión resultante se redujo a 0,15%. La fracción en volumen de microcápsulas en suspensión fue 52%. La neutralización a pH 8 de la suspensión mediante NaOH 0,1M sin adición de agua paralelamente a la suspensión no llevó a la gelación de la suspensión concentrada. La suspensión de microcápsulas correspondiente fue estable más de un mes a 50°C sin gelación.

Ejemplo 9 (comparativo)

25 Se emulsionó 175 g de EHMC (Parsol MCX®) en 270,5 g de agua que contiene 0,7 de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 0,46 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador "APV Model 1000" que opera a 750 bar. Se añadió 35% de tetraetoxisilano (TEOS) a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 1,97 micrómetros (µm) en suspensión. La fracción en volumen de microcápsula en suspensión es 36%. El contenido sólido inicial obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas de fase continua del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 6,09%. La neutralización a pH 8 de la suspensión mediante NaOH 0,1M sin adición de agua paralelamente a la suspensión llevó a una rápida gelación de la suspensión concentrada. La suspensión gelificó después de un día a 50°C.

Ejemplo 10

35 Se preparó una suspensión de microcápsula idéntica a la del Ejemplo 9. Sin embargo, la suspensión se ultrafiltró con adición paralela de agua. El contenido sólido de la suspensión resultante se redujo a 0,08%. El espesor calculado de la cubierta fue 31 nm. La suspensión de microcápsulas correspondiente fue estable más de un mes a 50°C sin gelación.

Ejemplo 11 (comparativo)

40 Se mezcló 242,04 g de EHMC (Parsol MCX®) con 73,8 g de TEOS. La fase orgánica se emulsionó con 155,45 g de solución acuosa con 0,62 de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC) bajo altas fuerzas de cizalla usando un mezclador IKA Ultra-Turax T 25 Basic a 9600 rpm durante 5 minutos. Esta emulsión se derramó en un reactor que contenía 269,66 g de una solución acuosa que tenía un pH de 2,5. La mezcla se agitó a 400 rpm hasta que la emulsión se mezcló completamente, luego el mezclador se bajó a 60 rpm durante 24 horas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,6 µm en suspensión. La fracción en volumen de microcápsulas en suspensión = 35%. El contenido inicial de la fase continua obtenido por filtración de la suspensión de microcápsulas con núcleo de líquido lipófilo y cubierta fue 3,07%. La suspensión de microcápsulas gelificó después de un día a 50°C.

Ejemplo 12 (comparativo)

50 La suspensión del ejemplo 11 se sometió a ultrafiltración sin adición de agua paralela lo que permitió el incremento de la fracción en volumen de la suspensión a 55%. La suspensión de microcápsula correspondiente gelificó después de un día a 50°C.

Ejemplo 13

La suspensión del ejemplo 11 se sometió a ultrafiltración con adición de agua paralelamente lo que redujo el contenido sólido de la fase continua a 0,03%. La suspensión de microcápsula fue estable durante más de 6 días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 14 (comparativo)

5 Se mezcló 242,04 g de EHMC (Parsol MCX®) con 73,8 g de TEOS. La fase orgánica se emulsionó en 155,45 g de solución acuosa con 0,62g de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC) bajo altas fuerzas de cizalla usando un
 10 mezclador IKA Ultra-Turax T 25 Basic a 9600 rpm durante 5 minutos. Esta emulsión se derramó en un reactor que contenía 269,66 g de una solución acuosa que tenía un pH de 2,5. La mezcla se agitó a 400 rpm hasta que la emulsión se mezcló completamente, luego la agitación se bajó a 60 rpm durante 24 horas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,6 µm en suspensión. La fracción en volumen de microcápsulas en suspensión = 35%. El contenido inicial sólido de la fase continua obtenida por filtración de la suspensión de microcápsulas con núcleo de líquido lipófilo y cubierta fue 3,07%. La posterior filtración de la suspensión con adición de agua paralelamente a la suspensión permitió reducir el contenido sólido de la fase continuo por debajo de 0,03%. Después de esto, esta suspensión se concentró filtrando sin adición de agua paralelamente para tener un contenido sólido de 55%. La suspensión de microcápsula correspondiente gelificó después de un día a 50°C.

Ejemplo 15 (comparativo)

15 Se mezcló 250 g de EHMC (Parsol MCX®) con 63,19 g de TEOS. La fase orgánica se emulsionó con 63,1 g de solución acuosa con 45g de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC) bajo altas fuerzas de cizalla usando un
 20 mezclador IKA Ultra-Turax T 25 Basic a 9600 rpm durante 5 minutos. Esta emulsión se derramó en un reactor que contenía 109,45 g de una solución acuosa que tenía un pH de 2,5. La mezcla se agitó a 400 rpm hasta que la emulsión se mezcló completamente, luego la agitación se bajó a 60 rpm durante 24 horas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 4,2 µm en suspensión. La fracción en volumen de microcápsulas en suspensión = 50%. El contenido sólido inicial de la fase continua obtenida por la filtración de la suspensión de microcápsulas con núcleo de líquido lipófilo y cubierta fue 5,41%. Esta suspensión de microcápsula correspondiente se gelificó después de un día a 50°C.

Ejemplo 16 (comparativo)

25 La suspensión de microcápsulas del Ejemplo 15 se neutralizó mediante la adición de hidróxido de sodio (0,1M) a un pH 7,5-8,5. La suspensión gelificó después de 1 día a 50°C.

Ejemplo 17

30 La suspensión del ejemplo 15 se sometió a ultrafiltración con adición de agua paralela lo que redujo el contenido sólido de la fase continua a 0,16%. La suspensión de microcápsula correspondiente fue estable por más de 6 días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 18

35 La suspensión del ejemplo 15 se sometió a ultrafiltración con adición de agua paralela lo que redujo el contenido sólido de la fase continua a 0,16%. La suspensión se neutralizó mediante la adición de hidróxido de sodio (0,1M) a un pH 7,5-8,5. La suspensión de microcápsula correspondiente fue estable por más de 6 días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 19 (comparativo)

40 Se emulsionó 350,0 g de EHMC (Parsol MCX®) en 540,9 g de agua que contiene 1,3 de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 3,2 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador "APV Model 1000" que opera a 100 bar. Se añadió 12% de TEOS a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 1,99 micrómetros (µm) en suspensión. El contenido sólido de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas de fase continua del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 2,17%. La suspensión de microcápsula gelificó después de un día a 50°C.

	Dv 0,5 (µm)	Fracción en Volumen de Suspensión	Nivel de TEOS (%)	Contenido Sólido en Fase Continua (%)	Neutralización a pH 8	Tiempo de Gelificación a 50°C (Días)
Ejemplo 1	3,23	34,8	12	2,71	No	1
Ejemplo 2	3,23	34,8	12	0,29	No	>30
Ejemplo 3	3,23	54,8	12	2,71	No	1
Ejemplo 4	3,23	54,8	12	0,29	No	>30

	Dv 0,5 (µm)	Fración en Volumen de Suspensión	Nivel de TEOS (%)	Contenido Sólido en Fase Continua (%)	Neutralización a pH 8	Tiempo de Gelificación a 50°C (Días)
Ejemplo 5	3,35	55	17,14	3,56	No	1
Ejemplo 6	3,43	55	17,14	3,56	No	>30
Ejemplo 7	3,43	52	17,14	3,92	Si	0
Ejemplo 8	3,43	52	17,14	0,15	Si	>30
Ejemplo 9	1,97	36	35	6,09	Si	0
Ejemplo 9	1,97	36	35	6,09	No	1
Ejemplo 10	1,97	36	35	0,08	No	>30
Ejemplo 11	3,6	35	12,6	3,07	No	1
Ejemplo 12	3,6	55	12,6	3,07	No	1
Ejemplo 13	3,6	35	12,6	0,03	No	6
Ejemplo 14	3,6	55	12,6	3,07	No	1
Ejemplo 15	4,2	50	13	5,41	No	1
Ejemplo 16	4,2	50	13	5,41	Si	1
Ejemplo 17	4,2	50	13	0,16	No	6
Ejemplo 18	4,2	50	13	0,16	Si	6
Ejemplo 19	1,99	50	13	0,16	Si	6

Ejemplo 20 (comparativo)

5 Se emulsionó 175,0 g de EHMC (Parsol MCX®) en 270,45g g de agua que contiene 0,65 g de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 1,6 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador "APV Model 2000" que opera a 100 bar. Se añadió 12% de TEOS a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 1,99 micrómetros (µm) en suspensión. El contenido sólido de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 2,17%. Se añadió posteriormente 2% de una solución al 50% de un poliéter de silicona (Dow Corning® 2-5657) a la suspensión. La suspensión de microcápsulas correspondiente fue estable por más de un mes a 50°C sin gelación.

Ejemplo 21 (Comparativo)

15 Se añadió posteriormente 2% de una solución al 50% de poliéter de silicona (Dow Corning® 2-5657) a la suspensión del Ejemplo 19. La suspensión de microcápsulas correspondiente fue estable por más de un mes a 50°C sin gelación.

Ejemplo 22 (Comparativo)

20 Se emulsionó 175,0 g de EHMC (Parsol MCX®) en 270,45 g de agua que contiene 0,65 g de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 1,6 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador "APV Model 2000" que opera a 50 bar. Se añadió 12% de TEOS a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,01 micrómetros (µm) en suspensión. El contenido sólido de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 3,04%. Se añadió posteriormente 2% de una solución al 50% de poliéter de silicona (EO=12) a la suspensión, junto con 0,1% de Methocel K100M (como 10% de pasta en propilenglicol). La suspensión de microcápsulas correspondiente aguantó más de un mes a 50°C sin gelación, pero mostró asentamiento e inestabilidad de separación.

Ejemplo 23 (Comparativo)

Se emulsionó 175,0 g de EHMC (Parsol MCX®) en 270,45 g de agua que contiene 0,65 g de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 1,6 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se pasó una vez a través de un homogeneizador "APV Model 2000" que opera a 50 bar. Se añadió 12% de TEOS a la emulsión mientras se agitaba para formar una emulsión bruta de microcápsulas. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,01 micrómetros (µm) en suspensión. El contenido sólido de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (EHMC) / cubierta de silicato (sílice) fue 3,04%. Se añadió posteriormente 2% de una solución al 50% de un poliéter de silicona (EO=12) a la suspensión, junto con 0,4% de Methocel K100M (como 10% de pasta en propilenglicol). La suspensión de microcápsula correspondiente aguantó más de un mes a 50°C sin gelación, pero mostró asentamiento e inestabilidad de separación.

Ejemplo 24 (Comparativo)

Se emulsionó 280 g de Delta-Damascone en 515,02 g de agua que contiene 1,6 g de tensioactivo polietilenglicol lauril éter Pareth-3 no iónico y 0,93 g de tensioactivo catiónico de cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC). La emulsión bruta se mezcló en un mezclador IKA Ultra-Turax T 25 Basic a 24000 rpm durante 180 segundos. Se añadió 10% de TEOS a la emulsión mientras se agitaba para formar una suspensión de microcápsulas tras su, hidrólisis y condensación. Se produjeron microcápsulas de tamaño de partícula promedio en volumen (Dv 0,5) 3,2 micrómetros (µm) en suspensión. El contenido de microcápsulas fue 34,8 % peso/peso de la suspensión. El contenido sólido de la fase continua obtenido mediante filtración de la suspensión de microcápsulas del núcleo líquido lipófilo (D-Damascone) / cubierta de silicato (sílice) fue 2,7%. La suspensión de microcápsulas correspondiente aguantó no más de tres días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 25 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,32 g de n-octiltrietoxisilano (Dow Corning ® Z-6341) a 19,7 g de la suspensión obtenida en el ejemplo 24. La relación silano/microcápsula es 4,6 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de siete días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 26 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 1,26 g de n-octiltrietoxisilano (Dow Corning ® Z-6341) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo 24. La relación silano/microcápsula es 18 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de 14 días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 27 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,16 g de isoButiltrietoxisilano (Dow Corning ® Z-6403) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 2,3 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de 11 días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 28 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,32 g de isoButiltrietoxisilano (Dow Corning ® Z-6403) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 4,6 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de 5 días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 29 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,08 g de cloruro de Cetrimoniopropiltrimetoxisilano (Dow Corning ® Q9-6346) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 1,1 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de un mes a 50°C sin gelación.

Ejemplo 30 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,20 g de cloruro de Cetrimoniopropiltrimetoxisilano (Dow Corning ® Q9-6346) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 2,9 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de 50 días a 50°C sin gelación.

Ejemplo 31 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,06 g de cloruro de Glidiciditrimetilamonio PDMS (Dow Corning ® 7-6030) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 0,9 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de 7 días a 50°C sin gelación.

5 Ejemplo 32 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,16 g de cloruro de Glidiciditrimetilamonio PDMS (Dow Corning ® 7-6030) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 2,3 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de 7 días a 50°C sin gelación.

10 Ejemplo 33 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,016 g de fosfonato de trihidroxisililpropilmetil (Dow Corning ® Q1-6083) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 0,9 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsulas correspondiente no aguanta más de 1 día a 50°C sin gelación.

15 Ejemplo 34 (Comparativo)

Se han añadido bajo mezcla 0,32 g de fosfonato de trihidroxisililpropilmetil (Dow Corning ® Q1-6083) a 20 g de la suspensión obtenida en el ejemplo nº24. La relación silano/microcápsula es 4,6 % p/p. Después de un día a temperatura ambiente la suspensión se ha dispuesto en un horno a 50°C. La suspensión de microcápsula correspondiente no aguanta más de 1 día a 50°C sin gelación.

	Dv 0,5 (µm)	Contenido sólido en suspensión	Nivel TEOS (%)	Contenido Sólido en Fase Continua (%)	Neutralización a pH 8	Silano añadido posteriormente	% p/p	Tiempo de Gelificación a 50°C (Días)
Ejemplo 24	3,2	34,8	10	2,7	No	Nada	0	3
Ejemplo 25	3,2	34,8	10	2,7	No	Z-6341	4,6	10
Ejemplo 26	3,2	34,8	10	2,7	No	Z-6341	18	14
Ejemplo 27	3,2	34,8	10	2,7	No	Z-6403	2,3	11
Ejemplo 28	3,2	34,8	10	2,7	No	Z-6403	4,6	5
Ejemplo 29	3,2	34,8	10	2,7	No	Z-6346	1,1	>50
Ejemplo 30	3,2	34,8	10	2,7	No	Z-6346	2,9	>50
Ejemplo 31	3,2	34,8	10	2,7	No	7-6030	0,9	7
Ejemplo 32	3,2	34,8	10	2,7	No	7-6030	2,3	7
Ejemplo 33	3,2	34,8	10	2,7	No	Q1-6083	0,9	1
Ejemplo 34	3,2	34,8	10	2,7	No	Q1-6083	4,6	1

20 La presente solicitud es una solicitud divisional basada en una anterior Solicitud Europea con Nº 09792407.0, la cual deriva de la solicitud PCT Nº PCT/US2009/056466. Las siguientes condiciones numeradas, las cuales corresponden a las reivindicaciones de la Solicitud PCT según se presentó, forman parte de la presente divulgación pero no forma parte de la invención reivindicada.

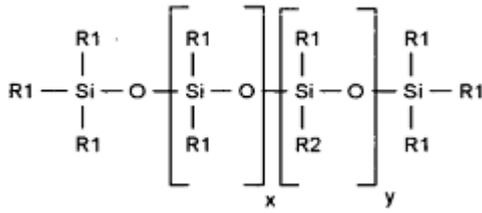
25 Condiciones

1. Una suspensión acuosa de microcápsulas de cubierta de silicato que tiene una fracción en volumen de microcápsulas de al menos 30% y sin formación de gel a 50°C durante al menos un mes.
2. La suspensión puede tener un contenido sólido no volátil de menos de 0,3 por ciento en peso.
3. La suspensión puede contener menos de 0,3 por ciento en peso de partículas de silicato coloidal.
4. La suspensión puede además comprender un agente de aislamiento de silicato coloidal.

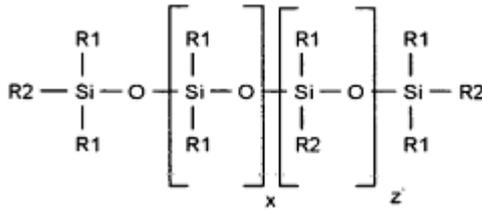
30

5. El agente de aislamiento de silicato coloidal puede ser un silano organofuncional.
6. El silano organofuncional puede ser un trialcoxisilano funcional cuaternario.
7. El silano organofuncional puede ser cloruro de cetrimoniopropiltrimetoxisilano.
8. El agente de aislamiento de silicato coloidal puede ser un poliéter de silicona.
9. El poliéter de silicona tiene la fórmula promedio

5



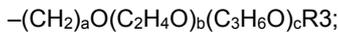
o



R1 es un grupo alquilo que contiene 1-6 átomos de carbono;

10

R2 es un grupo poliéter que tiene la fórmula



x tiene un valor de 10-1.000,

y tiene un valor de 2-500,

z tiene un valor de 2-500,

15

a tiene un valor de 3-6; b tiene un valor de 4-30; c tiene un valor de 0-30; y R3 es hidrógeno, un radical metilo, o un grupo.

10. Los valores de x, y y z pueden ser como sigue:

x tiene un valor de 20-100,

y tiene un valor de 2-10,

20

z tiene un valor de 2-10, en la fórmula de poliéter de silicona.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para mejorar la estabilidad de una suspensión acuosa de microcápsulas de cubierta de silicato que comprende reducir el contenido sólido no volátil de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato a menos de 0,3 por ciento en peso.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el contenido no volátil de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato se reduce mediante la eliminación de partículas de silicato coloidal.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde al menos 50 % en peso de las partículas de silicato coloidal se eliminan de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato.
- 10 4. El proceso de la reivindicación 2, en donde las partículas de silicato coloidal se eliminan de la suspensión acuosa de las microcápsulas de cubierta de silicato mediante ultrafiltración.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde la ultrafiltración ocurre con adición paralela de agua a la suspensión de las microcápsulas de cubierta de silicato.
- 15 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde la cantidad de agua añadida a la suspensión es de 90 a 110 % de la cantidad de agua retirada como permeado durante la ultrafiltración.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde las microcápsulas de cubierta de silicato se obtienen mediante;
- 20 I) mezclar una fase oleosa y una solución acuosa de un tensioactivo catiónico para formar una emulsión de aceite en agua,
- II) añadir un compuesto de silicio reactivo en agua que comprende un tetraalcoxisilano a la emulsión de aceite en agua,
- III) polimerizar el tetraalcoxisilano en la interfase aceite/agua de la emulsión para formar una microcápsula que tiene un núcleo que contiene el aceite y una cubierta de silicato.
8. El proceso de la reivindicación 7, en donde el tetraalcoxisilano es tetraetoxisilano.
- 25 9. El proceso de la reivindicación 8, en donde el % en peso del tensioactivo catiónico a la fase oleosa en la emulsión del paso I) varía entre 0,1% a 0,3% y el espesor de la cubierta de la microcápsula es al menos 18 nanómetros.
10. El proceso de la reivindicación 7, en donde la fase oleosa comprende un protector solar.