

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 967**

51 Int. Cl.:

**C09D 153/00** (2006.01)

**C09D 5/02** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C08F 293/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2012 PCT/EP2012/062943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004704**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2012 E 12778047 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2729531**

54 Título: **Formulación**

30 Prioridad:

**04.07.2011 GB 201111439**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.02.2019**

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (100.0%)  
Syngenta Jealott's Hill, International Research  
Centre  
Bracknell, Berkshire RG42 6EY, GB**

72 Inventor/es:

**MULQUEEN, PATRICK JOSEPH;  
THOMSON, NIALL RAE;  
BIGGS, SIMON RICHARD;  
CHAGNEUX, NELLY;  
DUBOIS, MATHIEU EDMOND RENÉ;  
SARKER, PRODIP y  
SCANLON, SHANE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 699 967 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

## Formulación

La presente divulgación se refiere al uso de micelas de copolímeros de dibloques AB dispersas en un medio líquido apolar como tratamientos superficiales hidrófobos. También se divulga el nuevo uso de micelas de copolímeros de dibloques AB dispersas en un medio líquido apolar y al uso de las composiciones de las mismas que se autoensamblan en estructuras agregadas en un medio adecuado, y a un método adecuado para preparar un tratamiento superficial que lo usa, que proporciona beneficios funcionales asociados con tratamientos superficiales hidrófobos, tales como propiedades de repelencia del aceite y/o del agua, anticongelante y de repelencia de la suciedad. La divulgación es igualmente aplicable tanto a grandes superficies como a objetos discretos. Además, el tratamiento superficial con copolímeros de dibloques AB según la presente divulgación puede producir beneficios suplementarios tales como propiedades oleófobas, antibacterianas o antifúngicas. La presente invención se refiere a un procedimiento para revestir un objeto con micelas que comprenden un copolímero de bloques AB, que comprende la etapa de tratar el objeto con un líquido apolar que contiene las micelas.

## Antecedentes de la invención

La humectación controlada de las superficies tiene muchas aplicaciones potenciales, tales como la impermeabilización de superficies, tejidos, hormigón, pinturas, ventanas y parabrisas. Además, las propiedades interfaciales sólido-líquido controladas pueden tener beneficios a la hora de producir superficies de baja fricción para uso en áreas tales como trajes de baño, equipo de buceo, botes y barcos, así como dispositivos microfluídicos. Adicionalmente, los pequeños objetos tales como semillas y cristales orgánicos se pueden beneficiar de tales tratamientos superficiales impermeabilizantes/protectores. La humectación controlada también puede tener implicaciones para controlar/prevenir la acumulación de hielo, por ejemplo en aviones y equipo de refrigeración.

También son posibles otras aplicaciones en el área de superficies/revestimientos "fáciles de limpiar" {Emma Dorey, Chemistry & industry, ejemplar 18, 5 (septiembre de 2006); Ralf Blossey, Nature Materials, vol. 2, 301-306, (2003)}. Tales superficies se diseñan habitualmente para facilitar la limpieza minimizando la adhesión de la suciedad y promoviendo la repelencia del agua de manera que, a medida que el agua "rueda" por la superficie, recoge las partículas de suciedad pobremente adheridas {Jon Evans, Chemistry & industry, ejemplar 18, 16-17 (septiembre de 2006)}. A menudo, las "superficies de autolimpieza", tales como las descritas en el documento WO 96/04123, se denominan superficies o revestimientos de "efecto de loto", y la tecnología se denomina tecnología de "efecto de loto". Tales "superficies de autolimpieza" se pueden producir de diferentes maneras: creando directamente las estructuras superficiales a partir de polímeros hidrófobos durante la fabricación, o creando las estructuras superficiales tras la fabricación (específicamente mediante impresión o grabado, o mediante la adhesión de un polímero, hecho de polímeros hidrófobos, a las superficies).

Se ha dado a conocer una variedad de métodos para controlar la humectación de superficies {Mathilde Callies, David Quéré, Soft matter, vol 1, 55-61, (2005); Taolei Sun, Wenlong Song, Lei Jiang, Chem.Comm., 1723-1725, (2005)}, basados tanto en el control de la química superficial como de la morfología superficial {S. Herminghaus, Europhys. Lett., 52, 165, (2000); J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, Colloids Surf., A, 206, 41, (2002); H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang, D. Zhu, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 1743,(2001); L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 1221, (2002); L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu, L. Jiang, D. Zhu, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 800, (2003); T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, Langmuir, 12, 2125, (1996)}. Más recientemente, se han usado combinaciones de estos dos enfoques {Jon Evans, Chemistry & industry, ejemplar 18, 16-17 (septiembre de 2006); Igor Luzinov, Sergiy Minky, Vladimir V. Tsukruk, Prog. Polym. Sci., vol 29, 635-698, (2004)}. Por ejemplo, se sabe, a partir de la teoría de humectación de superficie básica, que una superficie de baja energía (con un gran ángulo de contacto concomitante, mayor de 100°) tenderá a repeler el agua. El resultado será la formación de gotas que ruedan fácilmente por la superficie.

El documento US2002/0048679 (y el documento relacionado EP 1018531A1) describe superficies a partir de las cuales el agua resbala fácilmente por ser muy hidrófilas o hidrófobas. Las superficies hidrófilas tienen ángulos de contacto bajos con el agua, y esto provoca una distribución rápida del agua sobre la superficie y finalmente un resbalamiento rápido de la película de agua resultante desde la superficie. Por el contrario, las superficies hidrófobas forman gotitas con el agua a través de ángulos de contacto grandes. Estas gotitas pueden rodar rápidamente de superficies inclinadas.

Se sabe que muchos materiales son capaces de producir repelencia del agua. En general, los materiales poseen una constante dieléctrica muy baja, y son compuestos orgánicos no cargados. Entre estos están materiales tales como polímeros orgánicos halogenados, por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE) y sus derivados {Anthony M. Granville, William J. Brittain, Macromol. Rapid. Comm., vol 25, 1298-1302, (2004); Lei Thai, Fevzi C. Cebeci, Robert E. Cohen, Michael F. Rubner, NanoLetters, vol 4, 7, 1349-1353, (2004); Motoshi Yamanaka, Kazuki Sada, Mikiji Miyata, Knji Hanabusa, Kazunori Nakano, Chem Comm, 2248-2250, (2006)}. Un enfoque para fabricar tales superficies es aplicar una capa delgada de un nuevo material con las características apropiadas (por ejemplo, requisitos de aspecto, durabilidad, adhesión y aplicación) directamente sobre la superficie de interés. Tales revestimientos superficiales o tratamientos superficiales se deberían de aplicar fácil y uniformemente; se deberían de

establecer en una cantidad razonable de restricciones de tiempo y de procedimiento; deberían tener un impacto medioambiental mínimo con respecto a su síntesis y aplicación; deberían resistir los efectos de la agresión medioambiental; y deberían proporcionar un buen valor económico.

Los problemas principales con tales materiales hasta la fecha incluyen:

- 5 (a) Determinar el mejor método para depositar los materiales sobre una superficie de interés, puesto que los materiales son a menudo solubles en un número limitado de disolventes orgánicos/volátiles. Una posibilidad es, por ejemplo, un método de moldeo giratorio. Sin embargo, este método requiere habitualmente el uso amplio de disolventes, con el coste asociado y los problemas medioambientales.
- 10 (b) La durabilidad de los revestimientos, cuando se aplican y se usan en “aplicaciones reales”, es un problema. El daño de los revestimientos a través de la abrasión y el impacto de condiciones externas rigurosas puede comprometer su eficacia. Por ejemplo, el hecho de volver a aplicar el revestimiento puede ser no sólo difícil sino también caro, y sigue estando sujeto a los mismos problemas medioambientales.
- 15 (c) Los efectos de la fotodegradación provocados por la luz solar también pueden comprometer la integridad superficial, y conducir a necesidades de una reaplicación.
- (d) La aplicación de tales tratamientos puede ser costoso, y puede requerir procedimientos complejos y difíciles de aumentar de escala durante el procedimiento de fabricación.
- 20 (e) El revestimiento de pequeños objetos (de tamaño nanométrico a milimétrico), especialmente el revestimiento eficaz de pequeñas partículas tales como cristales orgánicos con un polímero, es difícil de lograr. Se han aplicado muchas técnicas para revestir partículas, tales como las basadas en tecnologías de revestimiento de Wurster para revestimientos secados por pulverización, en los que un lecho fluidizado de partículas secas tiene una disolución de revestimiento pulverizada sobre el lecho fluidizado y solidificada sobre las partículas mediante evaporación de un disolvente volátil en la disolución de revestimiento o mediante enfriamiento para endurecer el polímero del revestimiento (si se aplica en forma fundida). Tales técnicas son notablemente variables, por cuanto es difícil evitar la aglomeración de las partículas en masas más grandes, y el revestimiento puede ser extremadamente ineficaz a la hora de revestir todas las superficies y bordes de una partícula (especialmente una pequeña partícula cristalina con bordes y lados variables del cristal). Esta limitación se puede resolver parcialmente empleando mayores cantidades de composición de revestimiento, pero esto puede alterar significativamente las propiedades de la partícula orgánica que se está revistiendo, así como puede tener un impacto sobre la economía del procedimiento y coste del producto.
- 25 El revestimiento de partículas en un medio líquido es muy atractivo si se pudiese identificar una técnica. El trabajo con dispersiones de plaguicidas orgánicos en agua (documento WO2006/015791), en presencia de monómeros reactivos, produjo partículas “revestidas” como dispersiones en agua, pero éstas son partículas de matriz en las que la partícula está engullida en un polímero durante el procedimiento de polimerización. Muchas técnicas similares producen tales partículas de matriz.

35 Se han descrito copolímeros fluorados al azar, preparados mediante copolimerización radicalica de monómeros en disolución en un disolvente orgánico miscible con agua usando como iniciadores peróxidos o azocompuestos, junto con sus propiedades hidrófobas y oleóforas sobre diversos sustratos (véanse, por ejemplo, los documentos EP542598, US1106630 y US2004026053).

40 El documento US 5.324.566 describe el uso de polímeros de siloxano fluorados hidrófobos para producir superficies que repelen el agua, y describe que las propiedades de repelencia del agua del material siloxánico fluorado se pueden mejorar formando irregularidades superficiales sobre la superficie de tal material. Por ejemplo, se menciona que la superficie se modifica con irregularidades de una altura de alrededor de 0,1 micrómetros hasta la longitud de onda de la luz visible. Igualmente, los documentos US 5.599.489 y EP0933388A2 describen cómo la superficie estructurada incluye polímeros que contienen flúor, o se ha tratado usando alquilfluorosilanos.

45 El documento US2002/0048679 describe, como ejemplos, superficies que tienen una película polimérica lisa extremadamente hidrófoba (por ejemplo, politetrafluoroetileno) y superficies que tienen una película polimérica lisa extremadamente hidrófila, en las que el agua y la suciedad resbalan sin formar gotitas. El documento US2002/0048679 describe además cómo se puede formar un revestimiento hidrófobo “de larga duración” aplicando ciertos derivados silánicos debajo de un revestimiento hidrófobo sobre una superficie. En los documentos US2002/0150723, US2002/0150724, US2002/0150725, US2002/0150726, US2003/0013795 y US2003/0147932 se describen otras superficies de autolimpieza.

50 El documento US 3.354.022 describe superficies que repelen el agua que tienen una microestructura rugosa con elevaciones y depresiones, y un material hidrófobo basado en un polímero que contiene flúor. Según una realización, se puede aplicar una superficie con un efecto de autolimpieza a material cerámico, ladrillo o vidrio, revistiendo el sustrato con una suspensión que comprende perlas de vidrio (diámetro de 3 a 12 micrómetros) y una cera de fluorocarbono que es un polímero de etoximetacrilato de fluoroalquilo. Desafortunadamente, tales revestimientos tienen una desventaja por cuanto poseen una baja resistencia a la abrasión y solamente un efecto de autolimpieza moderado.

60 Otros desarrollos de revestimiento superficiales que se diseñan para producir superficies fuertemente hidrófobas incluyen el uso de copolímeros, mezclas de polímeros y mezclas de polímeros y nanopartículas (tales como dióxido de titanio, como se describe en los documentos US6800354, US7112621B2, US7196043 y DE10016485.4). Por

ejemplo, se han producido superficies revestidas usando polímeros de fluorocarbonos que pueden dar ángulos de contacto de hasta 120°. El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) también se ha usado con tales superficies fluoradas. Se sabe que, bajo irradiación de UV, el TiO<sub>2</sub> es fotocatalíticamente activo y puede producir propiedades superhumectantes como resultado de los efectos de la hidrólisis del agua {Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, y Toshiya Watanabe, Langmuir, 16 (17), 7044-7047, (2000)}. Sin embargo, la adición de TiO<sub>2</sub> presente con (fluoroalquil)silano no afecta a la hidrofobia del material global, esto es, el (fluoroalquil)silano modificado sigue siendo hidrófobo.

La preparación de tales superficies usando nanopartículas sufre varios inconvenientes, incluyendo el uso de disolventes orgánicos (documento US3354022) y el uso de un tratamiento térmico posterior (documento US6800354). De este modo, existe la necesidad de superficies simples de producir que sean “fáciles de limpiar” con agua y sean ópticamente transparentes.

También se ha demostrado recientemente que el control sobre la humectación superficial se puede mejorar produciendo superficies con una rugosidad de tamaño micrométrico bien controlada {Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Itaru Honma, Haoshen Zhou; JACS, vol 127, 13458-13459, (2005); Xi Yu, Zhiqiang Wang, Yugui Jiang, Feng Shi, Xi Zhang, Adv. Mater. Vol 17, 1289-1293, (2005); A. A. Abramzon, Khimia i Zhizu (1982), n° 11, 38 40}. Estas características superficiales rugosas ayudan a producir sustratos “ultrahidrófobos” mediante métodos físicos que incluyen atrapar aire y reducir las áreas de contacto entre las gotas de agua y la superficie. La superficie subyacente básica podría ser ella misma hidrófoba, y, cuando se combina con el efecto de rugosidad, da como resultado superficies con ángulos de contacto mayores de 150°, que son extremadamente hidrófobos. Sin embargo, tales superficies tienden a ser difíciles de fabricar, habitualmente son muy frágiles y se dañan fácilmente, y las características de escala micrométrica provocan efectos de difracción con la luz, lo que puede ser por lo tanto problemático para uso en aplicaciones que implican vidrio.

Aunque muchos revestimientos superficiales comerciales basados en soluciones de polímeros en disolventes orgánicos se producen mediante moldeo por goteo o moldeo giratorio, se han discutido recientemente alternativas que se basan en el injerto químico de películas poliméricas. Usando este enfoque, se producen revestimientos que comprenden películas similares a brochas densas de polímeros que se unen químicamente a una superficie. Los polímeros detallados aquí pueden tener química controlada que produce las características de humectabilidad deseadas. Además, la variedad química inherente disponible para la química polimérica sintética significa que tales capas se pueden producir con una amplia variedad de propiedades físicas, así como la oportunidad de incluir una superficie sensible a un estímulo.

Los polímeros sensibles a estímulos {J. Rodríguez-Hernández, F. Checot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, Prog. Polym. Sci., 30, 691-724, (2005)} son polímeros que son capaces de responder a pequeños cambios en su entorno con un cambio grande correspondiente en una propiedad física específica. Los estímulos típicos incluyen: temperatura, pH, fuerza iónica, campos luminosos, eléctricos y magnéticos. Algunos polímeros responden a una combinación de dos o más de estos estímulos. Para revestimientos o tratamientos superficiales, los polímeros sensibles a un estímulo tienen el potencial de ser usados en una variedad amplia de aplicaciones en las que se requieren cambios controlados en propiedades tales como adhesión, lubricación y humectación.

Los documentos WO08071957 y WO10038046 describen la nueva composición y/o nuevo uso de copolímeros de bloques AB que comprenden porciones tanto fluoradas como no fluoradas que pueden formar estructuras micelares y se pueden emplear para revestir la superficie de estructuras tales como tejidos, estructuras de hormigón, parabrisas de vidrio, estructuras de vidrio para hacer entonces que “permanezcan limpias” mediante una combinación de efectos de repelencia del polvo e impermeabilización frente al agua. Sin embargo, estos compuestos se usan solamente en una formulación a base de agua o principalmente disolventes polares orgánicos para producir tratamientos superficiales hidrófilos, puesto que ofrecen propiedades de impermeabilización frente al agua.

Se ha demostrado que, aunque estos tratamientos superficiales dan ciertas características de limpieza fácil, carecen de otras funciones importantes, tales como repelencia del agua y anticongelante, que pueden ser beneficiosas en una amplia variedad de sustratos. Por tanto, existe la necesidad de un tratamiento superficial alternativo que sea conveniente y demuestre tales propiedades de limpieza fácil.

Se reconoce que los tensioactivos se adsorben excepcionalmente a interfaces tales como interfaces de aceite/agua e interfaces de sólido/líquido, y se emplean como estabilizantes para producir dispersiones de partículas en un medio líquido (tal como agua) que permanecen estables frente a la aglomeración durante el almacenamiento. Debido a esta propiedad de adsorción como una capa monomolecular en una interfaz, los tensioactivos en forma de polielectrolitos se han empleado para producir capas de tensioactivo sobre un sustrato, tal como una partícula sólida. Tales procedimientos (por ejemplo, como en el documento WO2000/077281) son lentos a la hora de acumular capas individuales de polielectrolito opuestamente cargadas (teniendo cada capa solamente el grosor de una monocapa de tensioactivo, y requiriéndose muchas capas para acumular un grosor de revestimiento de utilidad). Los tensioactivos también se pueden agregar en estructuras que contienen muchas moléculas de tensioactivo en un único agregado. Estos agregados se denominan micelas. Normalmente tienen tamaño esférico, pero pueden tener un amplio intervalo de formas y estructuras. El número de moléculas que componen tal agregado puede ser enorme, a menudo del orden de cientos de moléculas. Las micelas pueden estar compuestas de estructuras de tensioactivo

relativamente simples, pero también pueden estar compuestas de tensioactivos de copolímeros de bloques de peso molecular elevado. Además, incluso copolímeros de bloques complejos grandes pueden formar micelas. Tales micelas de copolímeros de bloques, cuando comprenden micelas opuestamente cargadas, han sido inducidas a adsorberse en forma de capa a capa (LbL) sobre partículas coloidales esféricas para producir revestimientos sobre partículas tales como un látex o una partícula de sílice esférica (NSTI-Nanotech 2007, www.nsti.org, ISBN 1420061836 Vol. 2, 2007 p. 13-16 y Adv. Mater. 2007, 19, 247–250).

Ahora se ha encontrado inesperada y sorprendentemente que el uso de micelas de copolímeros complejos dispersas en un medio líquido apolar como agentes de revestimiento para cristales agroquímicos orgánicos producen revestimientos superficiales con cargas elevadas de copolímero en un único tratamiento (o muy pocos tratamientos), y tales productos encuentran utilidad en un intervalo de aplicaciones, particularmente, pero sin limitarse a, el campo agroquímico.

En un aspecto, la presente divulgación proporciona un líquido apolar que comprende micelas que comprenden ellas mismas un copolímero, y en las que los núcleos micelares son más hidrófilos que las coronas micelares.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona una superficie revestida con micelas que comprenden un copolímero, en las que los núcleos micelares son más hidrófilos que las coronas micelares.

En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para revestir un cristal agroquímico orgánico, que comprende la etapa de tratar el cristal agroquímico orgánico con un líquido apolar en el que se dispersan micelas.

Los ejemplos de tales materiales pequeños son objetos que necesitan ser protegidos de su entorno, por ejemplo cristales orgánicos solubles en agua que pueden ser de otro modo incompatibles en una formulación acuosa, o partículas que pueden reaccionar con los otros ingredientes de la formulación, provocando un incremento de la viscosidad y una disminución en el período de caducidad de la formulación. Otros objetos pueden ser semillas, tejido vegetal, tal como follaje, hojas, flores o infrutescencias, cristales orgánicos e inorgánicos, partículas sólidas ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , oro, partículas de látex, etc.). Los objetos que tienen un tamaño y forma irregulares son especialmente muy adecuados para ser revestidos mediante esta tecnología, puesto que las micelas revisten uniformemente todos los bordes y esquinas de los objetos, aunque las formas irregulares, tales como partículas esféricas (partículas de látex, sílice esférica por ejemplo), se revisten igualmente bien.

Los productos de utilidad pueden ser un producto agroquímico, compuestos químicos para lavar la ropa, productos cosméticos, aditivos alimentarios, aditivos de pinturas y de revestimientos, biocidas para pinturas, fármacos u otras partículas que encuentran utilidad en diversos campos. El nuevo revestimiento, producido mediante polímeros que forman micelas, encuentra utilidad de muchas maneras. La partícula revestida se puede dirigir ahora de forma más eficaz para la adhesión a un sustrato mediante selección del copolímero de bloques, tal como para dirigirla a un sustrato específico en agricultura, tal como una cutícula de insecto, superficie de hoja o patógeno fúngico, o en farmacia, para el suministro a un órgano diana específico o para la protección de un agente para el suministro a través del estómago de un mamífero para el posterior suministro selectivo y protegido al sistema digestivo, o en el lavado de la ropa, para la liberación de un agente en el momento apropiado en el ciclo de lavado. Además, las partículas revestidas de forma eficaz confieren una mayor estabilidad coloidal a los sistemas, permitiendo una estabilidad mayor y mejorada cuando se mezclan con otros componentes.

Otras aplicaciones adecuadas incluyen, sin limitación:

Usos de liberación sostenida o liberación controlada, por ejemplo: farmacia, por ejemplo estructuras resistentes a ácidos (suministro oral después del pH bajo en el estómago), protección de ingredientes activos lábiles, liberación de orden pseudo-cero mediante la capa micelar, y formulaciones resistentes a la degradación de Ostwald; productos cosméticos, perfumes, por ejemplo ralentización de la evaporación de pequeñas moléculas ligeras que se evaporan rápidamente, o liberación sostenida y minimización de olores agobiantes; partículas que tienen afinidad por la celulosa y que quedan atrapadas en la superficie del tejido durante el lavado de la ropa; sabores, por ejemplo estabilizados frente a la luz para evitar la oxidación; revestimientos de autorreparación, por ejemplo partícula que es inducida a estallar para liberar una resina que repara el daño; papel autocopiativo; nuevo alimento de textura y sabor doble, por ejemplo una partícula que se disuelve en la boca y libera un nuevo sabor; adhesivos sensibles a la presión; sellantes; nutrición (por ejemplo biodisponibilidad incrementada de moléculas complejas, y protección de moléculas sensibles tales como vitaminas, probióticos y otros aditivos alimentarios); tintas de tóner con fotosensibilidad o sensibilidad térmica; revestimientos textiles, por ejemplo para alterar propiedades de permeabilidad; revestimientos contra la incrustación; revestimientos protectores de superficies, por ejemplo para mejorar la resistencia a las rayaduras o a la abrasión; y materiales de construcción, por ejemplo tableros para tabiques, cartón-yeso, y cementos.

Es bien conocido que la incompatibilidad química entre diferentes componentes en formulaciones líquidas para lavar la ropa puede provocar inestabilidad en estas formulaciones. En particular, los productos químicos para lavar la ropa incluyen productos químicos blanqueantes y agentes de activación del blanqueo, tales como, pero sin limitarse a, percarbonato de sodio y tetraacetilendiamina (TAED), que se usan ampliamente en formulaciones en polvo para

5 lavar la ropa, son incompatibles con detergentes líquidos para lavar la ropa. Los agentes de activación del blanqueo, los precursores y los catalizadores tienden a ser inestables en muchas formulaciones líquidas, y, aunque los tensioactivos en la formulación líquida son estables, pueden reaccionar con el blanqueador o con los productos químicos activadores del blanqueo o con los catalizadores o los derivados de ellos. Una solución es añadir un activador del blanqueo en forma sólida como una dosis separada al detergente líquido para lavar la ropa, pero esto es un inconveniente para el consumidor. La presente divulgación proporciona un medio para proteger el activador sólido del blanqueo de la interacción con el agua y otros componentes líquidos detergentes, para permitir que se formule un detergente líquido estable.

10 Es deseable ser capaces de controlar el pH durante el ciclo de lavado, y, para este fin, sería ventajoso ser capaces de liberar carbonato de sodio en el medio de lavado en un momento dado en el ciclo, en respuesta a una dilución incrementada con el agua. El carbonato de sodio revestido con micelas inversas como se describe en esta divulgación es un medio eficiente para lograr esto.

15 La liberación sostenida de biocidas y de agentes contra la incrustación es de interés comercial para la industria de pinturas y de revestimientos, y en particular para aplicaciones marinas. Un ejemplo de un biocida que se ha empleado como agente contra la incrustación para uso marino es DCOIT (4,5-dicloro-2-n-octil-3(2H)-isotiazolona). Este ingrediente activo tiene una baja solubilidad en agua marina, lo que es extremadamente deseable; sin embargo, en disolventes usados en formulaciones de pintura, tales como xileno, es extremadamente soluble. Esto significa que es probable que reaccione con los aglutinantes de la pintura en la formulación, y puede incrementar la viscosidad de la pintura o inducir la plastificación de la pintura.

20 Los fabricantes de pintura marina se beneficiarán de un biocida que mejore la estabilidad de la pintura en el recipiente a la vez que incorpora una liberación sostenida del ingrediente activo después de la aplicación en la embarcación. La presente divulgación proporciona un medio para proteger al biocida de los otros ingredientes activos en una formulación de pintura, y proporciona un medio de liberación sostenida en agua de mar.

25 El suministro seguro de ingredientes farmacéuticos activos (APIs) al sitio diana pretendido en un cuerpo de mamífero es un área importante tanto de necesidad comercial insatisfecha como de investigación científica. En muchos casos, el API necesita ser protegido de la interacción con su entorno, a fin de evitar una reacción química indeseada o un uso biológico del ingrediente activo en el sitio equivocado en el cuerpo o a la velocidad equivocada. Una solución a este problema es formular el API en un comprimido, y añadir un revestimiento protector o entérico al comprimido. Esto puede ser subóptimo por muchas razones, incluyendo la preferencia del paciente por una formulación que no sea un comprimido, y el riesgo potencial de sobredosificación [si el revestimiento entérico falla]. La presente divulgación permite que se revistan cristales individuales de API, permitiendo una formulación en una cápsula en lugar de en un comprimido, y minimizando el riesgo de sobredosificación [puesto que el revestimiento necesitaría fallar muchas veces en cristales de API revestidos individualmente, en lugar de sólo una vez en el comprimido].

35 Los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (NSAIDs), tales como ibuprofeno y diclofenaco, están limitados en su administración debido a que, a mayores dosis, los efectos secundarios (tales como erosión gástrica, trombostenia o trombocitopenia, y retención de fluidos) se pueden hacer graves.

40 El enmascaramiento del sabor de los APIs es una diana actual para la industria farmacéutica, ya que numerosos ingredientes activos en las preparaciones son amargos o de sabor desagradable. La aplicación de un revestimiento polimérico al API es un enfoque para lograr el enmascaramiento del sabor, al proporcionar un revestimiento inerte para evitar su disolución. El enmascaramiento exitoso del sabor se puede evaluar determinando la velocidad de liberación del ingrediente activo a partir de las partículas revestidas.

45 La vitamina C es también conocida como ácido ascórbico, ascorbato o monoanión ascorbato. Es la forma enólica de una  $\alpha$ -cetolactona. La vitamina C funciona fisiológicamente como un antioxidante soluble en agua, en virtud de su elevado poder reductor. Actúa como inhibidor del oxígeno singlete, y es capaz de regenerar vitamina E. La vitamina C es denominada antioxidante debido a su capacidad para inhibir o estabilizar radicales libres que conducen con el tiempo a enfermedades degenerativas, incluyendo cáncer, enfermedad cardiovascular y cataratas.

50 Las propiedades del ácido ascórbico se ven alteradas por su elevada reactividad, y por tanto mala estabilidad en disolución, lo que puede dar como resultado pérdidas importantes durante el procesamiento del alimento. Se puede degradar rápidamente en presencia de oxígeno en procesos oxidativos mediados por radicales libres. Los procesos están catalizados fuertemente por iones de metales de transición, especialmente hierro y cobre, conduciendo a la destrucción rápida del ascorbato. La oxidación también es acelerada a pH neutro y superior.

La destrucción puede ocurrir en presencia de enzimas, tales como ascorbato oxidasa y ascorbato peroxidasa.

55 La industria alimentaria puede emplear el microencapsulamiento para producir alimentos que son nutricionalmente más completos. Las propiedades de los nutrientes microencapsulados permitirán una mayor flexibilidad y control al procesador de alimentos a la hora de desarrollar alimentos con un valor nutricional elevado. El ácido ascórbico se añade ampliamente a muchos tipos de productos alimentarios para dos fines bastante diferentes: como suplemento vitamínico, para reforzar la ingesta dietética de la vitamina C, y como antioxidante, para proteger la calidad sensorial y nutritiva del propio alimento.

La presente divulgación permite revestir cristales individuales de ácido ascórbico u otros suplementos alimentarios para la aplicación en la industria alimentaria para el fortalecimiento. Las partículas revestidas se podrían incorporar potencialmente en forma seca en mezclas de tartas, puddings, postres de gelatina, goma de mascar, polvo de leche, jaleas, alimentos para mascotas, cereales para el desayuno, en manteca, en productos con actividad de poca agua.

5 Por lo tanto, es un objeto de la presente divulgación proporcionar composiciones que se puedan depositar fácilmente sobre una superficie de un sustrato sin la necesidad de un procesamiento caro, y que tenga la versatilidad de que se pueda aplicar igualmente bien sobre grandes superficies planas, así como para revestir contiguamente objetos tales como semillas, material vegetal, partículas inorgánicas u orgánicas (incluyendo partículas poliméricas) y material cristalino, tal como cristales inorgánicos u orgánicos.

10 Un polímero o composición polimérica preparada según la presente divulgación se puede revestir sobre un sustrato preferido mediante cualquier procedimiento de revestimiento establecido, por ejemplo, pero sin limitarse a, un procedimiento de pulverización. Los métodos para exponer el sustrato a la disolución incluyen, por ejemplo, cualquier técnica conocida para formar un revestimiento a partir de una disolución, tal como revestimiento giratorio, revestimiento por inmersión, revestimiento mediante laminador, revestimiento con cepillo, flujo de cortina o  
15 pulverización, revestimiento en laminador, revestimiento con barra de alambre, revestimiento por extrusión, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento de cortina y revestimiento de deslizamiento. Más preferiblemente, la inmersión y la pulverización aseguran que cada parte de la superficie ha sido humedecida mediante la composición de tratamiento. El tratamiento se puede aplicar a superficies tanto interiores como exteriores.

20 Se pueden tratar diversas superficies, incluyendo, por ejemplo, metales, aleaciones de metales, vidrios, plásticos, materiales textiles, caucho, porcelana, materiales cerámicos, azulejo, aparatos esmaltados, polímero (por ejemplo poliuretanos, poliésteres, poliacrílicos y policarbonatos), resinas (por ejemplo, resinas de melamina/fenólicas), superficies pintadas, superficies naturales (como madera) y sustratos de celulosa.

1) El objeto o artículos de metal o de aleación metálica pueden comprender un metal o aleación metálica seleccionado del grupo que comprende: aluminio, magnesio, berilio, hierro, zinc, acero inoxidable, níquel, níquel-cobalto, cromo, titanio, tántalo, metal de tierras raras, plata, oro, platino, volframio, vanadio, cobre, latón y bronce; y sus combinaciones o derivados; y sus artículos chapados.

2) Los objetos o artículos plásticos pueden comprender un polímero seleccionado del grupo que comprende: poliuretano transparente o no transparente, policarbonato, poliésteres, poliésteres tales como politereftalato de etileno, policloruro de vinilo, poliestireno, polietileno, poliacetato de vinilo, cauchos de silicona, látex de caucho, policarbonato, policarbonato de ésteres de celulosa, copolímeros de poliéster-poliéter, metacrilatos de etileno, poliolefinas, silicona, cauchos naturales y sintéticos, nailon y poliamida; y sus combinaciones.

3) Los objetos o artículos de vidrio pueden comprender, al menos parcialmente, un material seleccionado del grupo que comprende: vidrio, tales como vidrios ópticos, lentes ópticas, vidrios polarizantes, espejos, espejos ópticos, prismas, cristal de cuarzo y materiales cerámicos; y sus combinaciones.

35 El sustrato puede incluir una superficie exterior o elemento de artículo, tal como, por ejemplo: un marco de ventana, un elemento estructural o cristal de ventana de un edificio; un elemento exterior o revestimiento de un vehículo tal como automóvil, vehículo de vía férrea, aeronave y nave acuática; un elemento exterior, cubierta de polvo o revestimiento de una máquina, aparato o artículo; y un elemento exterior o revestimiento de una señal de tráfico, diversos dispositivos de presentación y torres de publicidad, que están hechos, por ejemplo, de metal, plástico o  
40 vidrio, o una combinación de los mismos.

Los ejemplos de sustratos incluyen, pero no se limitan a: dispositivos médicos, pantallas de protección, hojas de ventana, cristal de ventana, paredes de invernaderos, puertas de congeladores, hojas metalizadas para envasar alimentos, y papel de impresión.

1) Los objetos metálicos pueden incluir, por ejemplo: puertas de congeladores, espejos, tuberías de condensadores, cascos de barcos, vehículos subacuáticos, proyectiles subacuáticos, aviones y aspas de turbinas de viento.

2) Los objetos plásticos pueden incluir, por ejemplo: caretas protectoras, cascos protectores, anteojos para nadar, caretas protectoras para cirujano, envasado alimentario, hoja metalizada plástica, paredes para invernaderos, tejados para invernaderos, espejos, parabrisas, objetos que se mueven bajo el agua, ventanas y apantallamientos de aviones.

3) Los objetos de vidrio pueden incluir, por ejemplo: cristales de ventanas, cristales de invernaderos, hojas de vidrio, caretas protectoras, gafas, lentes ópticas, gafas polarizantes, espejos, espejos ópticos, prismas, cristal de cuarzo, antenas parabólicas, cristales de faros delanteros de automóviles, parabrisas de automóviles, cristales de luces de control de aviones, paneles solares y espejos concentradores solares, y luces de pistas.

El revestimiento también se puede aplicar a plástico o vidrio transparente usado, por ejemplo, como pantallas protectoras, ventanas, parabrisas, paneles para invernaderos, hojas metalizadas para el envasado de alimentos, anteojos, cristales ópticos y lentes de contacto.

Igualmente, el revestimiento se puede aplicar, por ejemplo: a una superficie exterior de una lente telescópica, especialmente una mirilla telescópica de rifle, un telescopio portátil pequeño, o un binocular, para reducir la

probabilidad de empañamiento o distorsión debido a la recogida de humedad en la lente, sin reducir significativamente la transmisión de luz a través de la lente en el intervalo visible. Esto es, los telescopios usados por deportistas, militares, y similares.

5 Las partes exteriores o interiores de un edificio también se pueden beneficiar del revestimiento, por ejemplo: cristales de ventanas, inodoros, baños, palanganas, fijaciones de la luz, utensilios de cocina, utensilios de mesa, fregaderos, fogones para cocinar, campanas extractoras de cocina y ventiladores, que están hechos de metal, vidrio, cerámica, plástico, una combinación de los mismos, un laminado de los mismos, u otros materiales.

10 También se divulga un nuevo tratamiento superficial que promueve las propiedades de humectación variables sobre la superficie, o, en otras palabras, proporciona una superficie "fácil de limpiar", queriendo decir eso un beneficio de limpieza identificable ("más fácil de limpiar", "de limpieza más prolongada", "que permanece limpio", etc.). Los ejemplos incluyen micelas aplicadas a superficies de reactores químicos para hacerlos fáciles de limpiar; micelas aplicadas a las superficies e interiores de tuberías y tubos para hacerlos fáciles de limpiar; micelas aplicadas a las superficies de vehículos de carretera, trenes y aviones, para hacerlos fáciles de limpiar; y micelas aplicadas a las superficies de materiales de envasado de alimentos, para evitar la acumulación de alimento en el envasado.

15 También se divulga la provisión de nuevas composiciones que son capaces de demostrar un efecto hidrófobo que es deseable para diferentes áreas de aplicación, tales como repelencia del agua, propiedades anticongelantes y de barrera contra el agua para pequeños objetos.

20 También se divulga la provisión de nuevas composiciones que son capaces de variar o invertir las propiedades repelentes del agua cuando se cambian las condiciones medioambientales locales (tales como temperatura, concentración salina o pH).

El tratamiento superficial divulgado es hidrófobo. Las propiedades y beneficios asociados se logran usando técnicas de procesamiento y de aplicación simples.

El presente procedimiento es según la reivindicación 1.

25 El copolímero de bloques AB comprende dos bloques (A y B) tienen afinidades diferentes por el medio líquido, de tal forma que se forman micelas en el medio líquido.

Aunque las micelas se forman en un medio líquido, cualesquiera partículas eventuales revestidas pueden estar presentes no sólo en una composición líquida sino, como alternativa, en una composición sólida seca [por ejemplo, debido a una etapa de evaporación o una etapa de secado].

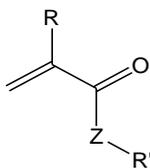
Un copolímero de bloques AB preferido comprende:

30 (i) un primer bloque A hidrófobo, que comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en un homopolímero de un monómero de acrilato o alquilacrilato (preferiblemente un acrilato o alquilacrilato de C<sub>1-4</sub>; más preferiblemente un acrilato o metacrilato); un copolímero que comprende dos o tres monómeros diferentes seleccionados de monómeros de acrilato o alquilacrilato (preferiblemente, un acrilato o alquilacrilato de C<sub>1-4</sub>; más preferiblemente un acrilato o metacrilato); un homopolímero de un monómero de un derivado estirénico; un copolímero que comprende dos monómeros diferentes seleccionados de monómeros de un derivado estirénico; un homopolímero de un monómero alquénico o diénico; un copolímero que comprende dos monómeros diferentes seleccionados de monómeros alquénicos y diénicos; un homopolímero de un monómero heterocíclico; un copolímero que comprende dos monómeros diferentes seleccionados de monómeros heterocíclicos; y un copolímero al azar, alterno, en gradiente o de bloques que comprende monómeros seleccionados de monómeros de acrilato, monómeros de alquilacrilato (preferiblemente alquilacrilato de C<sub>1-4</sub>; más preferiblemente metacrilato), monómeros de un derivado estirénico, monómeros alquénicos, monómeros diénicos y monómeros heterocíclicos; y

35 (ii) un segundo bloque B hidrófobo o un bloque B hidrófilo que tiene una afinidad diferente del bloque A por el medio líquido en el que se dispersan los copolímeros AB, de manera que se forman micelas.

40 A lo largo de la divulgación, las referencias a grupos y restos de alquilo y alquileo se refieren a las versiones tanto de cadena lineal como ramificadas.

45 Preferiblemente, cualquier monómero de acrilato o alquilacrilato es, independientemente, de la fórmula A'

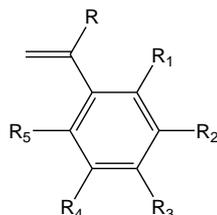


Fórmula A'

en la que R es H o una cadena de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; Z es O, un derivado de fósforo [preferiblemente PH<sub>3</sub>] o un

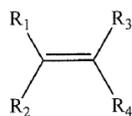
- 5 derivado de nitrógeno [preferiblemente NH]; R' se selecciona del grupo que comprende alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>; alquilaminoalquileo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono (preferiblemente de 2 a 18 átomos de carbono); alcoxialquileo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono (preferiblemente 2 a 18 átomos de carbono); dihidroxialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>; sililalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>; epoxialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>; fosforilo; fosforilalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>; un monómero de vinilfosfonato o de ácido fosfórico; y un metacrilato que tiene al menos una función reticulable o una unidad sensible a UV o a calor; en el que cada grupo alquilo o alquileo está, independientemente, fluorado o no fluorado.

Preferiblemente, cualquier monómero de un derivado estirénico es, independientemente, de la fórmula B'.

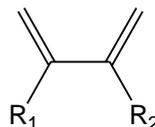


- 10 Fórmula B'
- en la que R es H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son cada uno, independientemente, H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o un átomo de halógeno [preferiblemente cloro o flúor].

Preferiblemente, cualquier monómero alquénico o diénico es, independientemente, de la fórmula C<sub>a</sub> o C<sub>b</sub>;



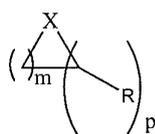
Fórmula C<sub>a</sub>



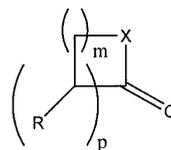
Fórmula C<sub>b</sub>

- 15 en las que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan, cada uno independientemente, de H y alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> (preferiblemente R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno H; y R<sub>2</sub> es H o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>).

Preferiblemente, cualquier monómero heterocíclico es, independientemente, de las fórmulas D<sub>a</sub>, D<sub>b</sub>, D<sub>c</sub> o D<sub>d</sub>



Fórmula D<sub>a</sub>

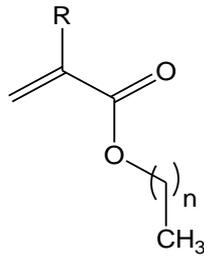


Fórmula D<sub>b</sub>

en la que n es de 1 a 7, m es de 0 a 5, y p es de 1 a 7; R es H o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, y X es O, N o S.

- 20 La relación de monómeros en cada bloque del copolímero de bloques AB es tal que la fracción en peso de los agentes del bloque A (hidrófobo) y del bloque B (hidrófobo o hidrófilo) conduce a la formación de agregados organizados, tales como micelas. El número de los monómeros que comprenden el copolímero de bloques AB es: preferiblemente de 5 a 250 unidades de A; más preferiblemente de 10 a 200 unidades de A; y lo más preferible de 15 a 150 unidades de A; e, igualmente, de forma preferible de 50 a 250 unidades de B; más preferiblemente de 10 a 200 unidades de B; y lo más preferible de 15 a 150 unidades de B.

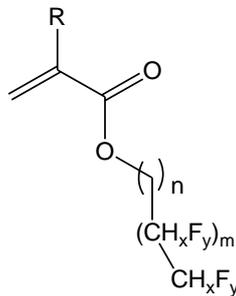
- 25 Un monómero de acrilato o de alquilacrilato adecuado de Fórmula A' es cuando Z es O y R' es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> (más preferiblemente un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>); mediante la Fórmula 1 se proporciona otro monómero adecuado de Fórmula A':



Fórmula 1

en la que n es 1 a 17, más preferiblemente 1 a 8.

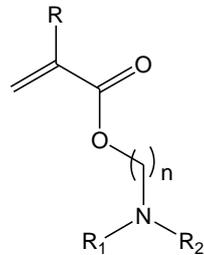
- 5 Un monómero alquilacrílico o de acrilato fluorado adecuado de Fórmula A' es cuando Z es O y R' es un grupo alquilo fluorado; mediante la Fórmula 2 se proporciona otro monómero adecuado de Fórmula A':



Fórmula 2

en la que n es 1 a 6 y la cadena es lineal o no lineal, más preferiblemente 1 ó 2; m es 0 a 7 y la cadena es lineal o no lineal, x es 0 a 2 e y es 3-x.

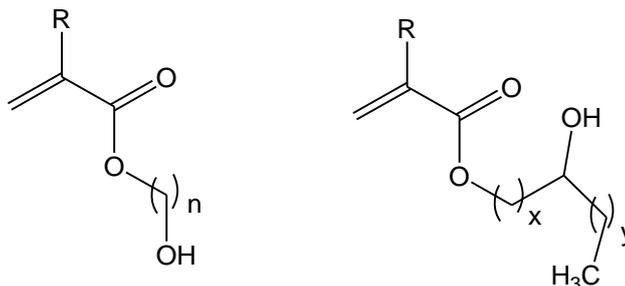
- 10 Un monómero alquilacrílico o de acrilato adecuado para la Fórmula A' es cuando Z es O y R' es un grupo alquilaminoalquilo que contiene hasta dieciocho átomos de carbono. Mediante la Fórmula 3 se proporciona otro monómero adecuado de Fórmula A':



Fórmula 3

- 15 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son, cada uno independientemente, H, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>; fenilo; bencilo o ciclohexilo; y n es de 1 a 17; más preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno metilo, y n es de 1 a 5.

Un monómero alquilacrílico o de acrilato adecuado para la Fórmula A' es cuando Z es O y R' es un hidroxialquilo que contiene hasta 18 átomos de carbono. Mediante la Fórmula 4a o 4b se proporciona otro monómero adecuado de la Fórmula A':



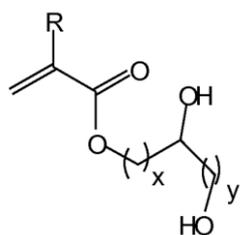
$$x = 0 \text{ a } 16, y = (0 \text{ a } 16) - x$$

Fórmula 4a

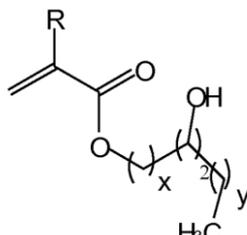
Fórmula 4b

en las que n es 1 a 18 y la cadena es lineal o no lineal (más preferiblemente n es de 1 a 4) y x e y son cada uno 0 a 16, más preferiblemente 0 a 6. De forma adecuada, para la Fórmula 4b,  $x = 0 \text{ a } 16$ ;  $y = 0 \text{ a } 16$ ;  $y + x \leq 16$ .

- 5 Un monómero alquilacrílico o de acrilato adecuado para la Fórmula A' es cuando Z es O y R' comprende un grupo de hidroxialquilo. Mediante la Fórmula 5a o 5b se proporciona otro monómero adecuado de Fórmula A':



$x = 0 \text{ a } 17, y = (0 \text{ a } 17) - x$   
Fórmula 5a

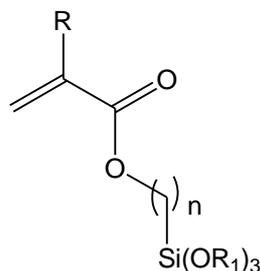


$x = 0 \text{ a } 16, y = (0 \text{ a } 16) - x$   
Fórmula 5b

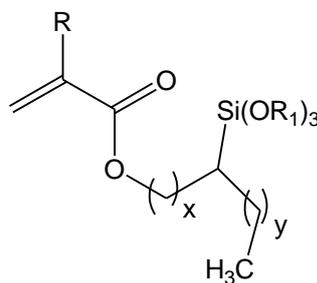
en las que x e y son cada uno 0 a 17 en la Fórmula 5a, o 0 a 16 en la Fórmula 5b; más preferiblemente, x e y son cada uno 0 a 7 en la Fórmula 5a, o 0 a 6 en la Fórmula 5b (y la cadena puede ser lineal o no lineal). De forma adecuada, para la Fórmula 5a,  $x = 0 \text{ a } 17$ ;  $y = 0 \text{ a } 17$ ;  $y + x \leq 17$ . De forma adecuada, para la Fórmula 5b,  $x = 0 \text{ a } 16$ ;  $y = 0 \text{ a } 16$ ;  $y + x \leq 16$ .

10

Un monómero alquilacrílico o de acrilato adecuado para la Fórmula A' es cuando Z es O y R' es un grupo sililalquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>17</sub>. Mediante la Fórmula 6a o 6b se proporciona otro monómero adecuado de Fórmula A':



Fórmula 6a

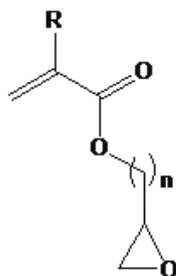


$x = 0 \text{ a } 16, y = (0 \text{ a } 16) - x$   
Fórmula 6b

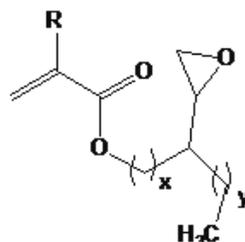
15

en las que R<sub>1</sub> es H o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y x e y son cada uno de 0 a 16, preferiblemente de 1 a 6. De forma adecuada, para la Fórmula 6b,  $x = 0 \text{ a } 16$ ;  $y = 0 \text{ a } 16$ ;  $y + x \leq 16$ .

Un monómero alquilacrílico o de acrilato adecuado para la Fórmula A' es cuando Z es O y R' es un grupo epoxialquilo. Mediante la Fórmula 7a o 7b se proporciona otro monómero adecuado de Fórmula A':



Fórmula 7a



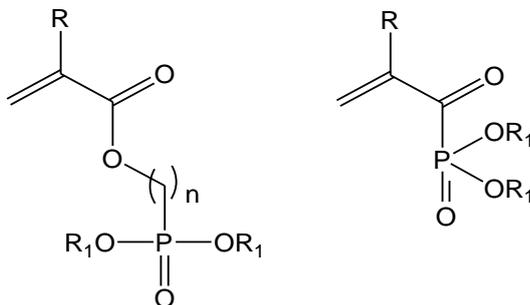
$x = 0 \text{ a } 16, y = (0 \text{ a } 16) - x$   
Fórmula 7b

20

en las que x e y son cada uno de 0 a 16, preferiblemente de 0 a 6. De forma adecuada, para la Fórmula 7b,  $x = 0 \text{ a } 16$ ;  $y = 0 \text{ a } 16$ ;  $y + x \leq 16$ .

- 25 Otro monómero adecuado de Fórmula A' es cuando Z es O y R' es un grupo fosforilo o fosforilalquilo. Mediante la

Fórmula 8a u 8b se proporciona otro monómero adecuado de Fórmula A':



Fórmula 8a

Fórmula 8b

en las que cada  $R_1$  es independientemente H o alquilo de  $C_1$  a  $C_6$ , preferiblemente H o metilo.

- 5 Los monómeros adecuados de Fórmula B' se seleccionan independientemente de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-isopropilestireno, 2-fluoroestireno, 3-fluoroestireno, 4-fluoroestireno, 2,6-difluoroestireno, 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno y 2,6-dicloroestireno, y otros compuestos aromáticos vinil sustituidos.

- 10 Los monómeros adecuados de Fórmula  $C_a$  o  $C_b$  se seleccionan independientemente de etileno, propileno, butileno, butadieno e isopreno.

Los monómeros adecuados de Fórmula  $D_a$  o  $D_b$  o  $D_c$  o  $D_c$  o  $D_d$  se seleccionan independientemente de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y monómeros de tipo caprolactona (tales como  $\epsilon$ -caprolactona o  $\gamma$ -butirolactona, lactida, oxiran-2-ona, 1,3-dioxolano y caprolactama).

- 15 Cuando el Bloque B es hidrófobo, puede comprender uno o más monómeros, seleccionados independientemente de los monómeros definidos anteriormente. El Bloque B se escoge para tener una afinidad diferente por el medio líquido que el Bloque A. Las estructuras señaladas para el Bloque A se pueden aplicar para el Bloque B, con la condición de que el Bloque A y B sean diferentes entre sí.

- 20 Cuando el bloque B es hidrófilo, se puede emplear un número de compuestos químicos para el componente B hidrófilo, todos los cuales necesitan ser solubles en agua; los ejemplos se pueden seleccionar del grupo que comprende:

- 25 monómeros hidrófilos orgánicos, oligómeros, prepolímeros o copolímeros derivados de alcohol vinílico, N-vinilpirrolidona, N-vinil-lactama, acrilamina, amida, ácido estirenosulfónico, combinaciones de vinilbutiral y N-vinilpirrolidona, ácido metacrílico, ácido acrílico, éter vinilmetílico, haluro de vinilpiridinio, melamina, anhídrido maleico/metil vinil éter, vinilpiridina, óxido de etileno, óxido de etileno etilenimina, glicol, acetato de vinilo, acetato de vinilo/ácido crotónico, metil celulosa, etil celulosa, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroximetil etil celulosa, hidroxipropilmetil celulosa, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, (alquil)acrilato de hidroxialquilo tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (alquil)acrilato de alquilaminoalquilo, metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(diisopropilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-morfolino)etilo, o un derivado de los mismos, (met)acrilatos de etilenglicol (por ejemplo (met)acrilato de trietilenglicol) y (met)acrilamida, N-alquil (met)acrilamidas (por ejemplo N-metil (met)acrilamida y N-hexil (met)acrilamida), N,N-dialquil (met)acrilamidas (por ejemplo N,N-dimetil (met)acrilamida y poli-N,N-dipropil (met)acrilamida, polímeros de N-hidroxialquil (met)acrilamida, tales como poli-N-metilol (met)acrilamida, y poli-N-hidroxietil (met)acrilamida, y polímeros de N,N-dihidroxialquil (met)acrilamida, tales como poli-N,N-dihidroxietil (met)acrilamida), poliéteres, polióxido de etileno, polióxido de propileno, y poli(vinil éter),
- 35 alquilvinilsulfonas, acrilatos de alquilvinilsulfona, (alquil)acrilato con un grupo de fósforo colgante, tal como vinilfosfonato, ácido vinilfosfónico, óxido de vinilfosfina y cualquier (alquil)acrilato con función éster -COOR, tal como R es  $C_xH_{2x}PO_3R_2$ , en la que x es 2 a 10, lo más preferible x es 2, y R es un hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente metilo; y compuestos relacionados o una combinación de los mismos.

- 40 Los polímeros que comprenden el copolímero de bloques AB comprenden monómeros, y la relación de los monómeros que comprenden cada polímero del copolímero de bloques AB es tal que la relación en peso del bloque A (hidrófobo) al bloque B (hidrófobo o hidrófilo) conduce a la formación de agregados organizados. Además, la fracción en peso del bloque A (hidrófobo) y el bloque B (hidrófobo o hidrófilo) conduce a la formación de micelas. Se ha encontrado que ciertos copolímeros divulgados forman micelas complejas y grandes en disolución.

- 45 Como se señala anteriormente, los copolímeros de bloques AB pueden comprender un bloque A hidrófobo ("que odia el agua") y un segundo hidrófilo ("que ama el agua"), o dos bloques A y B hidrófobos diferenciados por tener diferentes parámetros de solubilidad para un mismo medio líquido. La variación en las propiedades del copolímero

se puede obtener variando los tipos de monómeros (diferentes químicas disponibles), los pesos moleculares del copolímero (a una relación fija de los tamaños de los dos bloques componentes) y la relación de los pesos moleculares de los bloques constituyentes (a un peso molecular global fijo para el copolímero).

5 De forma importante, para formar micelas (esto es, agregados formados por moléculas de copolímero de bloques) en un medio líquido apolar, los bloques insolubles (o pobremente solubles en el medio líquido) dirigen la formación de agregados de las moléculas. Las estructuras de los agregados dependen de la concentración del copolímero y de la naturaleza exacta de las moléculas del copolímero. Esquemáticamente, las micelas se pueden ver, por ejemplo, como un agregado esférico que tiene dos partes; un núcleo, compuesto del bloque copolimérico insoluble o menos soluble en el medio líquido, y una corona, compuesta de un bloque copolimérico que tiene afinidad por el medio líquido. Son posibles otras estructuras micelares, y son conocidas por los expertos en la técnica.

10 Los polímeros que comprenden el copolímero de bloques AB comprenden monómeros, la relación de los monómeros que comprenden cada polímero del copolímero de bloques AB es tal que la relación en peso del bloque hidrófobo A y el bloque más hidrófilo B conduce a la formación de agregados organizados. Además, la fracción en peso del bloque hidrófobo A y el bloque más hidrófilo B conduce a la formación de micelas. Se ha encontrado que los copolímeros divulgados forman micelas complejas y grandes en disolución orgánica.

15 Una vez que el copolímero de bloques AB comprende dos bloques hidrófilos A y B diferenciados por tener diferentes parámetros de solubilidad para un mismo medio líquido, tales estructuras formarán micelas con una corona compuesta del bloque A en un medio líquido en el que los bloques B son menos solubles que los bloques A en el medio líquido escogido, o micelas con una corona compuesta de bloque B en un medio líquido en el que los bloques A son menos solubles que los bloques B en el medio líquido escogido.

20 La química para los agregados micelares debería ser tal que las micelas se adsorberán libremente sobre una amplia variedad de superficies de partículas. También, la composición puede formar micelas, y las estructuras de los agregados de la composición tienen preferiblemente una dimensión máxima [diámetro en el caso de micelas esféricas] de 3 a 500 nm, preferiblemente de 3 a 300 nm. Las estructuras de las micelas de copolímero de bloques tienen muy preferiblemente una dimensión máxima [diámetro en el caso de micelas esféricas] de 10 a 100 nm.

En un aspecto, las micelas comprenden cada una de 10 a 1000 moléculas copoliméricas.

El copolímero de bloques AB puede tomar la forma de: copolímero de bloques lineal (dibloque, tribloque o multibloque), copolímero de brazos mixtos (copolímero de estrella), copolímero de escalera (con forma de H), (co)polímero de injerto y de panal; preferiblemente un copolímero de bloques lineal.

30 También, la distribución de monómeros componentes en cada bloque copolimérico está en forma de (co)polímeros homogéneos, al azar, en gradiente, alternos, de bloques, de injerto y de panal, cualquier tipo de estructuras copoliméricas las cuales conducirán a una segregación de los copolímeros en el medio líquido como agregados organizados.

35 También se prefiere que el copolímero de bloques se seleccione preferiblemente del grupo que comprende: copolímeros de bloques AB, bloques ABA, bloques ABC.

40 En un ejemplo preferido, los polímeros usados en la composición se preparan mediante reacciones de polimerización radicalica viviente controlada. Preferiblemente, los copolímeros de bloques según un aspecto de la presente divulgación se preparan por medio de una polimerización radicalica viviente controlada, para obtener copolímeros de distribución estrecha de pesos moleculares. Las rutas sintéticas adecuadas incluyen, pero no se limitan a: transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), polimerización por transferencia de grupo (GTP) y polimerización radicalica por transferencia atómica (ATRP), activador regenerado mediante transferencia electrónica (ARGET), polimerización mediada por nitróxido (NMP), polimerización por apertura de anillo, y tipo iónico de polimerización, y combinaciones de técnicas cuando sea apropiado.

45 En un aspecto de la invención, las micelas pueden ser reticulables, y se reticulan opcionalmente (antes, durante o después de tratar la superficie con el líquido apolar que contiene las micelas), dando como resultado un revestimiento más duradero sobre el sustrato. En la actual divulgación, la reticulación se puede describir como la interacción física y/o química entre cadenas del copolímero de dibloques AB. La reticulación puede tener lugar en el núcleo de las micelas, en la corona de las micelas, y/o entre las coronas de dos micelas contiguas, y la reticulación puede ser reversible o no.

50 La reticulación química requiere el uso de una molécula denominada un reticulador o agente de reticulación. Tres estrategias de reticulación química preferidas son: (1) reticulación con un compuesto orgánico multifuncional, por ejemplo vía reacciones de condensación o adición tales como ácidos carboxílicos con aminas, ácidos carboxílicos con hidroxilos, hidroxilos con isocianatos, etc; (2) reacciones de apertura del anillo, tales como grupos epoxi con aminas, y (3) reticulación iniciada mediante radicales de funciones vinílicas o funciones químicas similares, tales como aquellas en divinilbenceno y/o dimetacrilatos, que se pueden introducir en los copolímeros de dibloques AB.

55 Un compuesto orgánico multifuncional se define como un compuesto orgánico que contiene dos o más grupos

funcionales que pueden reaccionar con grupos funcionales descritos para los copolímeros de dibloques AB usados en esta divulgación para formar reticulaciones. Los grupos funcionales en el compuesto orgánico pueden ser cualquiera que reaccionará con funciones descritas aquí para el copolímero de dibloques AB, incluyendo, pero sin limitarse a: amina, hidroxilo, carbonilos tales como cetonas o aldehídos, carboxilos tales como ácido carboxílico, isodianatos y sulfhidrilo.

Los grupos vinílicos se pueden introducir en el copolímero de dibloques AB usando compuestos vinílicos que también contienen una función que reaccionará con grupos funcionales descritos en esta divulgación para el copolímero de dibloques AB. Los ejemplos de tal química incluyen, pero no se limitan a, compuestos vinílicos funcionalizados con amina, tales como metacrilatos de aminoalquilo. Tras la introducción de la química vinílica, la reticulación se lleva a cabo mediante iniciación radicalica vía curado térmico o con UV.

Las reticulaciones covalentes químicas son estables mecánicamente y térmicamente, de manera que, una vez formadas, son difíciles de romper, mientras que las reticulaciones físicas son reversibles, y el proceso de reticulación física puede requerir o no el uso de agentes de reticulación. La reticulación física se produce cuando hay formación de una interacción física entre grupos funcionales situados en el copolímero de dibloques AB solo, o entre grupos funcionales situados en el copolímero de dibloques AB y en el reticulador multifuncional. Las técnicas incluyen, pero no se limitan a, tratamiento deshidrotérmico, tratamiento con plasma, enlace de hidrógeno, interacciones iónicas, y congelación-descongelación.

La reticulación (física y/o química) puede traer muchos beneficios, incluyendo el hecho de hacer más hidrófoba a la corona hidrófila de las micelas, y controlar la velocidad de liberación de un ingrediente activo revestido con micelas reticuladas.

El copolímero de bloques divulgado comprende al menos un bloque que se adsorbe a una superficie diana. La composición puede comprender además un promotor de la adhesión. Un promotor de la adhesión consistirá generalmente en un polielectrolito de potencial (carga) opuesto al potencial (carga) del cristal; en el caso de que las micelas del copolímero de bloques cuyo revestimiento se selecciona como diana sea de potencial relativo similar al del cristal a revestir.

También en una composición divulgada, el medio líquido apolar puede comprender un disolvente orgánico o mezclas de disolventes, o un disolvente orgánico libre de agua, y en el que el copolímero de bloques está preferiblemente disuelto de forma completa en el medio líquido. Para impulsar especialmente pero no exclusivamente la micelización inversa, el medio líquido empleado consistirá en dos disolventes, uno un buen disolvente para el copolímero de bloques y un segundo disolvente, menos eficaz, que provocará la separación del copolímero de bloques de la disolución y la formación de micelas.

Los disolventes apolares preferidos son según la reivindicación 7. Cualquier disolvente usado convencionalmente en formulaciones agroquímicas puede ser adecuado para uso en la presente divulgación. Los disolventes apolares preferidos también se pueden seleccionar de lo que generalmente se clasifica como aceites, tales como alcanos de peso molecular elevado, por ejemplo aceite parafínico; tales como Isopar V y Exxsol D140; aceite alimentario, tal como aceite de oliva, aceite de haba de soja y aceite de ricino, y similares y sus combinaciones. También son adecuados disolventes convencionales de tipo éster.

Preferiblemente, la relación del número de unidades del Bloque A al número de unidades del Bloque B es de 1:0,1 a 1:10; más preferiblemente de 1:0,2 a 1:5; incluso más preferiblemente de 1:0,25 a 1:4; aún más preferiblemente de 1:0,5 a 1:2.

Cuando la composición de la presente invención comprende un líquido, la relación en peso de copolímero de bloques al medio líquido es preferiblemente de 1:100.000 a 1:1 (según la reivindicación 8); más preferiblemente de 1:10.000 a 1:2; especialmente de 1:5.000 a 1:5; y lo más preferible de 1:5.000 a 1:10.

También se apreciará por el experto en la técnica que la composición según la presente divulgación puede comprender preferiblemente además componentes adicionales o agentes auxiliares seleccionados de, por ejemplo, pero sin limitarse a, dispersantes, perfumes, biocidas, y estabilizantes, tensioactivos o agentes humectantes, emulsionantes, agentes colorantes, tintes, pigmentos, absorbentes de UV, depuradores de radicales, antioxidante, agente contra la corrosión, abrillantador óptico, fluorescentes, blanqueantes, activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, enzimas no activadas, sistemas estabilizantes de enzimas, quelantes, auxiliar del revestimiento, catalizador metálico, catalizador de óxido metálico, catalizador organometálico, promotor de la formación de películas, endurecedor, acelerador del enlazamiento, agente de flujo, agente nivelador, agente desespumante, lubricante, partícula mate, modificador reológico, espesante, partícula de óxido metálico conductora o no conductora, partícula magnética, agente antiestático, agentes de control del pH, perfumes, conservante, biocida, plaguicida, agente contra la incrustación, algicida, bactericida, germicidas, desinfectante, fungicida, agentes implicados o que modulan una actividad biológica, vitamina, fármaco, agente terapéutico, o una combinación de los mismos.

Ahora se ha encontrado que estas estructuras micelares se pueden emplear convenientemente para revestir pequeños materiales en partículas, tales como cristales orgánicos. De ese modo, la química de estas aplicaciones se incorpora aquí. Además, la técnica es fácil de emplear, y permite que se apliquen pesos elevados de

- 5 revestimiento sobre toda una superficie (incluyendo esquinas y bordes de cristales, si están presentes). Las estructuras micelares de esta divulgación pueden producir un grosor de revestimiento típicamente de hasta 50 nm en un tratamiento de una sola pasada -mucho más elevado que cualquier otra técnica conocida- a la vez que mantiene una estabilidad completa y ausencia de aglomeración de la partícula revestida. Múltiples revestimientos producen pesos y grosores de revestimiento incluso mayores.
- 10 Los copolímeros de bloques de la divulgación forman agregados micelares típicamente de 3-300 nm de tamaño. El número de agregación se controla mediante la química del copolímero de bloques en términos de química absoluta, carga, peso molecular y las condiciones de la disolución en las que se forma la micela. Los números típicos de agregación para tal micela de copolímero de bloques puede ser del orden de 100 moléculas. Los pesos moleculares típicos de un copolímero de bloques de la divulgación son 3000 a 100000 Daltons, pero se especifican en la química.
- 15 Las micelas de copolímeros de bloques se pueden emplear simplemente añadiéndolas a una dispersión de una partícula en un líquido portador, y permitiendo que se equilibren. La confirmación del revestimiento se puede obtener mediante observación de SEM y por datos cuantitativos mediante análisis de una muestra en busca del contenido de material activo total (cuando se reviste un material activo). De forma adecuada, se pueden emplear otras técnicas para inducir la formación de micelas (tales como desplazamiento del pH, temperatura, intercambio de disolventes o dilución). Como procedimiento alternativo, se puede emplear una técnica de secado para eliminar un disolvente o para inducir un cambio químico -tal como pérdida de amoníaco en un proceso de secado-.
- 20 El copolímero de bloques divulgado comprende al menos un bloque que se adsorbe a una superficie diana. La composición puede comprender además un promotor de la adhesión (AP). Un AP consistirá generalmente en un polielectrolito de potencial (carga) opuesto al potencial (carga) de la superficie (cristal); en este caso, las micelas del copolímero de bloques revisten la superficie (cristal) modificada con el AP. Esto permite que las micelas del copolímero, de potencial (carga) similar a la superficie (cristal), se depositen sobre la superficie (mediante una ordenación de tipo: superficie-AP-copolímero de bloques).
- 25 Los productos divulgados comprenden una superficie (por ejemplo un material en partículas) cubierta con un revestimiento de micelas de copolímero de bloques (incluyendo, de forma única, bordes y esquinas, así como caras). Un aspecto clave de la presente divulgación es la capacidad para proporcionar una buena cobertura [y protección] para aspectos afilados tales como bordes y, particularmente, esquinas de cristales.
- 30 Como realizaciones adicionales, las micelas comprenden un núcleo y una corona, que son químicamente diferentes. Esta diferencia se puede explotar en busca de beneficios adicionales. El núcleo micelar se puede cargar selectivamente con un componente que se disuelve o se puede disolver mediante un disolvente adecuado en la química del núcleo. Por ejemplo, la aplicación de un fotoestabilizador mediante tal técnica (incorporando el fotoestabilizador en el núcleo micelar, que entonces se reviste sobre la superficie cristalina) mejorará la capacidad para estabilizar química sensible frente a la degradación fotolítica. La movilidad del suelo de partículas de un plaguicida se puede potenciar de forma similar revistiendo una micela polimérica estable sobre la superficie cristalina (en combinación con tensioactivos específicos añadidos que pueden mejorar la movilidad del suelo). En algunas situaciones, los plaguicidas pueden inducir una respuesta fitotóxica (por ejemplo en el algodón) debido a una degradación fotolítica demasiado rápida. El revestimiento de los cristales de esta manera, con una micela polimérica que contiene un fotoestabilizador, podría reducir la velocidad de degradación.
- 35
- 40 En un aspecto adicional, la capacidad para revestir tales sistemas de micelas de copolímeros de bloques sobre un sustrato proporciona un procedimiento elegante para preparar productos mixtos revistiendo una micela polimérica que contiene un primer ingrediente activo sobre una superficie cristalina de un segundo ingrediente activo (con la opción de que ingredientes activos adicionales estén en un estado disuelto u otro estado disperso). Además, tales sistemas poliméricos revestidos se podrían aplicar entonces a superficies relevantes, incluyendo éstas las semillas,
- 45 o superficies con usos de protección de cosechas que requerirían una protección frente a un ataque, tal como madera, o sobre superficies en las que puede ser necesaria una barrera de larga duración (a fin de evitar la entrada de termitas, hormigas o arañas, o evitar el crecimiento fúngico en situaciones sensibles –por ejemplo fungicidas en/sobre tableros para tabiques).
- 50 Además, la partícula cristalina revestida puede ser un compuesto biológicamente activo [por ejemplo, un compuesto agroquímico], mientras que el núcleo micelar se puede cargar con un segundo compuesto biológicamente activo [por ejemplo, un compuesto agroquímico]. Como alternativa, dos o más compuestos biológicamente activos diferentes [por ejemplo, compuestos agroquímicos] se pueden mezclar juntos como partículas revestidas según la presente divulgación, de manera que los revestimientos micelares superen cualesquiera problemas de incompatibilidad potenciales [por ejemplo, incompatibilidad física o química].
- 55 Una composición según la presente divulgación puede ser adecuadamente una formulación agroquímica; la formulación agroquímica puede comprender un ingrediente activo agroquímico (tal como un fungicida, herbicida, insecticida o regulador del crecimiento vegetal), o puede comprender un adyuvante que se usa para potenciar el biocomportamiento de un compuesto agroquímico [ya sea en la misma formulación que el adyuvante, o para ser aplicado desde una formulación separada]. La composición puede estar en forma de un concentrado, que se diluye

o dispersa en un tanque de pulverización antes del uso, aunque también se pueden obtener composiciones listas para su uso. La dilución final se realiza habitualmente con agua, pero se puede hacer, en lugar de o además de, con agua, con, por ejemplo, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes. Las composiciones se pueden escoger de un número de tipos de formulación, muchas de las cuales son conocidas del Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, quinta edición, 1999. Éstos incluyen polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (liberación lenta o rápida), concentrados dispersables (DC), concentrados en suspensión (SC), suspensiones en cápsulas (CS; en cuyo caso la partícula es una microcápsula), y formulaciones de tratamiento de semillas. La formulación agroquímica se puede usar para controlar o combatir una plaga [los ejemplos de plagas agrícolas incluyen plagas indeseadas (malas hierbas), insectos y hongos].

En un aspecto de la presente invención, los núcleos de las micelas contienen un compuesto químico [que puede ser preferiblemente un fotoprotector, un compuesto biológicamente activo o un adyuvante].

También se divulga la capacidad para revestir tales sistemas de micelas de copolímeros de bloques sobre un sustrato proporciona un procedimiento elegante para preparar productos mixtos revistiendo una micela polimérica que contiene un primer ingrediente activo sobre una superficie cristalina de un segundo ingrediente activo (con la opción de que los ingredientes activos adicionales estén en un estado disuelto u otro estado disperso). Además, tales sistemas poliméricos revestidos se podrían aplicar entonces a superficies relevantes que podrían necesitar protección frente a un ataque, tales como madera, o sobre superficies en las que puede ser necesaria una barrera de larga duración (tal como para evitar la entrada de termitas, hormigas o arañas, o para evitar el crecimiento fúngico en situaciones sensibles –por ejemplo fungicidas en/sobre tableros para tabiques).

Además, las aplicaciones no limitantes de protección de cosechas incluyen el revestimiento de partículas que conduce a: antagonismo reducido alternando la disponibilidad entre dos o más ingredientes activos, potencial liberación provocada –los factores provocantes pueden ser pH, luz, agua, enzimas, y alteración del perfil de liberación. Estas alteraciones de la velocidad de liberación pueden ser posibles no sólo en los productos de la divulgación, sino también cuando se aplican subsiguientemente (por ejemplo a semillas -liberación provocada a partir de semillas mediante tecnología de revestimiento- los factores provocantes pueden ser pH, luz, agua, enzimas. El intervalo de tamaños de las partículas a revestir puede variar enormemente. Cuando la partícula es un cristal orgánico, el intervalo de tamaños [dimensión más grande] puede ser de forma útil de 10 nm a 500 micrómetros, preferiblemente 500 nm a 100 micrómetros (aunque también se podría revestir y emplear material técnico mayor de 500 micrómetros en algunas utilidades (tal como farmacia) en una etapa de pregranulación para proteger un material). Cuando el tamaño del cristal es pequeño, el tamaño micelar escogido para revestir la partícula ha de ser incluso más pequeño. Cuando la partícula es un gránulo (o un gránulo aglomerado por pulverización), el tamaño puede variar desde alrededor de 50 micrómetros hasta unos pocos milímetros.

La presente divulgación se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

### 35 **Ejemplo 1: Preparación de polímeros y copolímeros de bloques**

El tratamiento superficial de la presente divulgación es hidrófobo. Los copolímeros descritos en este ejemplo son copolímeros de bloques AB que comprenden un bloque A sustancialmente hidrófobo, y un bloque B sustancialmente hidrófobo o hidrófilo que tiene una afinidad por o un parámetro de solubilidad diferente en el medio líquido en el que se dispersan los copolímeros, en comparación con el bloque A, de manera que se forman micelas en el medio líquido.

El bloque A puede comprender uno o más monómeros, por ejemplo estireno (S) y derivados de estireno, metacrilato y derivados tales como metacrilato de 2-etilhexilo (EHMA), metacrilato de laurilo (LMA), metacrilato de octadecilo (ODMA), metacrilato de glicidilo (GMA) y óxido de propileno (PO). Los expertos en la técnica apreciarán que la síntesis descrita en este ejemplo no está limitada a los monómeros enunciados aquí.

45 En el ejemplo actual, el bloque B hidrófobo o hidrófilo está compuesto de ácido metacrílico (MAA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) o metacrilato de 2-etilhexilo, pero los expertos en la técnica entenderán que también se pueden usar otros monómeros que conduzcan a un bloque hidrófilo.

Los copolímeros usados aquí se produjeron mediante transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) según el protocolo descrito en las solicitudes de patente WO08071957 y WO10038046, o mediante polimerización mediada por nitróxido (NMP) según el protocolo descrito en la solicitud de patente de Arkema WO2007/057620A1. Por lo tanto, los copolímeros de bloques se pueden preparar por medio de técnicas de polimerización viviente controlada, tales como polimerización de transferencia de grupo (GTP), polimerización radicalica de transferencia atómica (ATRP), y activador regenerado mediante transferencia electrónica (ARGET) o activador generado mediante transferencia electrónica (AGET), que pueden sintetizar homopolímeros y copolímeros de bloques bien definidos.

Además de la polimerización radicalica controlada, en el caso de un monómero heterocíclico tal como óxido de propileno, se pueden usar técnicas de polimerización de apertura del anillo. En la Tabla 1.2 se dan ejemplos de la composición de nuevos copolímeros preparados.

## A) Uso de RAFT para sintetizar copolímeros

En este ejemplo, además de las estructuras descritas en los documentos WO08071957 y WO10038046, se produjeron nuevas estructuras copoliméricas mediante polimerización de RAFT usando el agente de RAFT, ditiobenzoato de 2-cianoisopropilo (CPDB). Aunque el ejemplo actual prepara el copolímero de bloques CPDB, los expertos en la técnica apreciarán que se pueden usar otros agentes de RAFT.

Síntesis de copolímero de poli(EHMA-bloque-MAA) mediante RAFT: P(EHMA-b-MAA)

Se preparó una serie de copolímeros de poli[EHMA<sub>x</sub>-b-MAA<sub>y</sub>] mediante polimerización de RAFT usando CPDB como agente de transferencia de cadena, azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, y propan-2-ol (IPA) como disolvente. La síntesis fue un procedimiento en dos etapas: en primer lugar se sintetizó el bloque hidrófobo (EHMA), después se inició la síntesis del bloque hidrófilo (MAA) a partir del homopolímero de PEHMA.

## a) Síntesis del bloque A: PEHMA

Se añadieron EHMA (15 g, 75,7 mmoles, 60 eq), CPDB (0,31 g, 1,26 mmoles, eq), AIBN (0,10 g, 0,63 mmoles, 0,5 eq) e IPA (disolvente, 6,82 g, 114 mmoles) a un matraz de dos bocas que contiene un agitador magnético equipado con una columna de enfriamiento. La mezcla se desgasificó mediante burbujeo de nitrógeno, y se calentó a 90°C en un baño de aceite controlado termostáticamente en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se dejó en agitación durante un mínimo de 2 horas y 30 minutos (en este ejemplo, 3 h 15 min). Se extrajo una muestra de la mezcla bruta y se analizó mediante cromatografía de exclusión de tamaños (SEC – Véase la Figura 1.3), y mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN <sup>1</sup>H). Se determinó una conversión de 98% mediante RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>; por tanto, el producto resultante fue el homopolímero de P(EHMA)<sub>x</sub>, en el que x = 59.

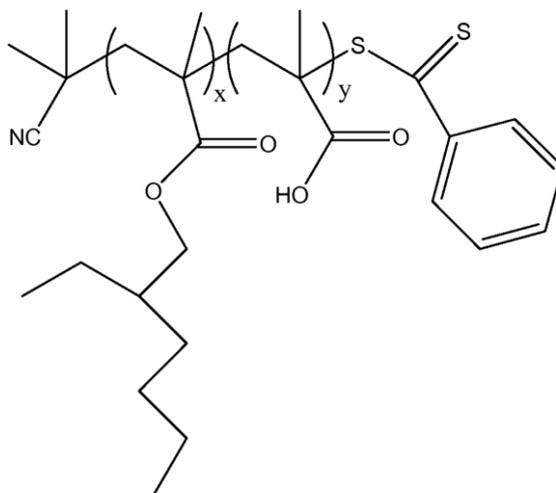
## b) Síntesis del bloque B a partir del bloque A

30 minutos antes del final de la primera síntesis, se añadieron MAA (6,54 g, 76,0 mmoles, 60 eq), AIBN (0,10 g, 0,64 mmoles, 0,5 eq) e IPA (disolvente, 45,39 g, 757 mmoles) en otro matraz que contiene un agitador magnético. La mezcla se desgasificó burbujeando con nitrógeno.

Al final de la primera síntesis (en el ejemplo actual, 3 h 15min), se retiró el baño de aceite controlado termostáticamente para detener la polimerización. La mezcla que contiene el segundo monómero se transfirió entonces vía una cánula al matraz de dos bocas inicial. Este matraz se calentó nuevamente a 85°C en el baño de aceite controlado termostáticamente (equipado con una columna de enfriamiento) en atmósfera de nitrógeno, para lograr la preparación del segundo bloque de copolímero. Después de un mínimo de 2 h 30 min (en este ejemplo, 2 h 35 min), se retiró una muestra de la mezcla bruta y se analizó mediante RMN <sup>1</sup>H y SEC (Figura 1.3).

Se midió una conversión de 88% mediante RMN <sup>1</sup>H en DMSO. El producto resultante se determinó como copolímero de P(EHMA<sub>x</sub>-b-MAA<sub>y</sub>), en el que x = 59 e y = 53.

Se prepararon otros polímeros de P(EHMA<sub>x</sub>-b-MAA<sub>y</sub>) con x=68 e y=25, y con x = 33 e y = 21. A continuación se da la estructura genérica de los copolímeros de P(EHMA<sub>x</sub>-b-MAA<sub>y</sub>) correspondientes.



Fórmula 1.1: Estructura genérica del P(EHMA<sub>x</sub>-b-MAA<sub>y</sub>) sintetizado mediante RAFT

Los copolímeros de P(EHMA<sub>x</sub>-b-MAA<sub>y</sub>) también se pueden preparar mediante NMP, ATRP, GTP y polimerización aniónica indirecta.

Preparación de otros copolímeros mediante síntesis mediante RAFT.

Se sintetizaron diversos copolímeros de bloques. El Bloque B se obtuvo a partir de diversos monómeros a base de metacrilato, tales como EHMA, LMA, ODMA y TFEMA. El Bloque B estaba compuesto de unidades hidrófilas tales como MAA y HEMA, o monómeros hidrófobos tales como EHMA. En este caso, el tolueno fue el disolvente usado para la síntesis, en lugar de isopropanol.

Se usó el método descrito anteriormente para la síntesis de  $P(EHMA_x-b-MAA_y)$ , que condujo por ejemplo a la síntesis exitosa de  $P(LMA_x-b-EHMA_y)$  y  $P(ODMA_x-b-MAA_y)$ . En la Tabla 1.2 se dan las velocidades de conversión, tamaños de los bloques y tiempo de reacción.

Para la síntesis de  $(PEHMA_{51-r}-r-PGMA_{22})-b-PMAA_{47}$ , se usó el siguiente protocolo:

10 a) *Síntesis del bloque A: PGMA y EHMA*

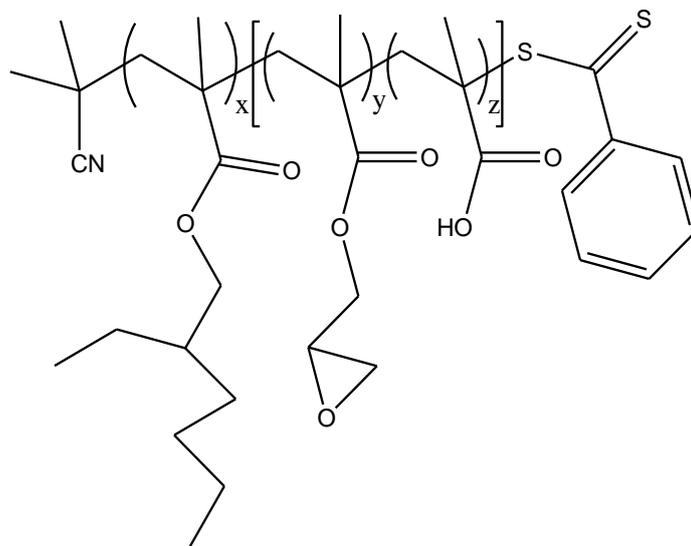
Se añadieron GMA (3,29 g, 23,2 mmoles, 25,6 eq), EHMA (11,01 g, 55,6 mmoles, 61 eq), CPDB (0,22 g, 0,9 mmoles, 1 eq), AIBN (0,0784 g, 0,5 mmoles, 0,5 eq) e IPA (disolvente, 24,32 g, 406,5 mmoles) a un matraz de dos bocas que contiene un agitador magnético equipado con una columna de enfriamiento. La mezcla se desgasificó mediante burbujeo de nitrógeno, y se calentó a 82°C durante 5 h en un baño de aceite controlado termostáticamente en una atmósfera de nitrógeno, y después se redujo hasta 70°C durante otras 16 h. Se retiró una muestra para el análisis de RMN. Se midió una conversión de 93% de GMA y 89% de EHMA mediante RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$ .

a) *Síntesis del bloque B a partir del bloque A*

30 minutos antes del final de la primera síntesis, se añadieron MAA (4,788 g, 55,6 mmoles, 56,4 eq), AIBN (0,077 g, 0,5 mmoles, 0,5 eq) e IPA (disolvente, 24,503 g, 408,7 mmoles) en otro matraz que contiene un agitador magnético. La mezcla se desgasificó mediante burbujeo de nitrógeno.

Al final de la primera síntesis, se retiró el baño de aceite controlado termostáticamente, para detener la polimerización. La mezcla que contiene el segundo monómero se transfirió entonces vía una cánula al matraz de dos bocas inicial. Este matraz se calentó nuevamente a 82°C durante 4 h en el baño de aceite controlado termostáticamente (equipado con una columna de enfriamiento) en atmósfera de nitrógeno, y después se redujo hasta 70°C durante 16 h para lograr la preparación del segundo bloque de copolímero. Los polímeros se precipitaron en éter dietílico y se secaron en un horno de vacío a 40°C.

Se midió una conversión de 82% para el MAA mediante RMN  $^1H$  en DMSO. El producto resultante se determinó como copolímero de  $(PEHMA_x-r-PGMA_y)-b-PMAA_z$ , en el que  $x = 51$ ,  $y = 22$  y  $z = 47$ .



30 Fórmula 1.2: Estructura genérica del  $(PEHMA_x-r-PGMA_y)-b-PMAA_z$  sintetizado mediante RAFT

B) Uso de NMP para sintetizar copolímeros

En este ejemplo, según el protocolo descrito en el documento WO2007/057620-A1, se produjeron nuevas estructuras copoliméricas mediante polimerización de NMP usando el agente de NMP Blocbuilder®. Aunque el ejemplo actual prepara el copolímero de bloques usando Blocbuilder®, los expertos en la técnica apreciarán que se pueden usar otros agentes de NMP.

Síntesis de  $PS_x-b-(HEMA_y-r-PS_z)$  mediante NMP

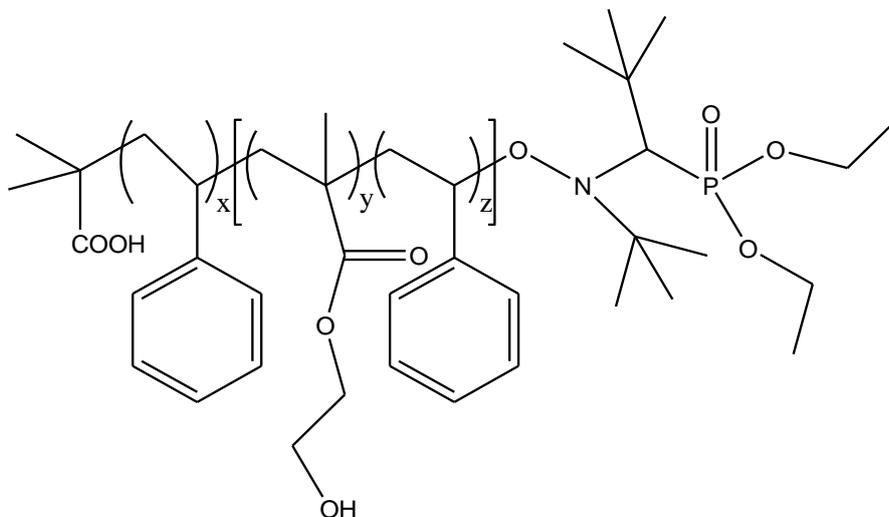
5 En la primera etapa, se usaron las siguientes condiciones para la síntesis de PS con un grado de polimerización diana de 55. Se añadieron estireno (15,00 g, 0,14 moles) y Blocbuilder® (1,00 g, 2,62 mmoles) a un matraz de 100 ml de fondo redondo equipado con un agitador magnético. El matraz de reacción se desgasificó mediante burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos, y después se calentó a 90°C en un baño de aceite controlado termostáticamente en una atmósfera de nitrógeno. Después de 78 h 40 min de polimerización, se extrajo una muestra y se analizó mediante RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ). Se determinó una conversión de 76,9% mediante RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$ ; por tanto, el producto resultante fue el homopolímero  $PS_x$ , en el que  $x = 42$ .

10 Al final de esta etapa se añadieron 15 g de cloroformo, para solubilizar PS. La mezcla reactiva se precipitó gota a gota en 300 ml de metanol frío, y después se filtró en papel. El producto se secó en un horno de vacío.

15 En una segunda etapa, se añadieron PS recientemente sintetizado (1,00 g, 0,23 mmoles), estireno (0,24 g, 2,32 mmoles), HEMA (2,95 g, 22,7 mmoles) y dimetilformamida (DMF, 4,02 g, 0,55 mmoles) a un matraz de 50 ml de fondo redondo equipado con un agitador magnético. PS se solubilizó en DMF usando un baño sónico (20 min). El matraz de reacción se desgasificó mediante burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos, y después se calentó a 90°C en un baño de aceite controlado termostáticamente en una atmósfera de nitrógeno. Después de 18 h de polimerización, se extrajo una muestra y se analizó mediante RMN  $^1H$  (DMSO). Se determinó una conversión de 90,0% para HEMA y 8,0% para estireno mediante RMN  $^1H$  en (DMSO); por tanto, el producto resultante fue el copolímero de dibloques  $PS_x-b-(HEMA_y-r-PS_z)$ , en el que  $x = 42$ ,  $y = 90$  y  $z = 8$ .

20 Al final de esta etapa, se añadieron 7 ml de DMF para solubilizar el copolímero. La mezcla reactiva se precipitó gota a gota en 300 ml de éter frío, y después se filtró en papel. El producto se secó en un horno de vacío.

Se prepararon otros  $PS_x-b-(HEMA_y-r-PS_z)$  con  $x = 86$ ,  $y = 57$  y  $z = 0$ , y con  $x = 74$ ,  $y = 30$  y  $z = 10$ . A continuación se da la estructura genérica de los copolímeros  $PS_x-b-(HEMA_y-r-PS_z)$  correspondientes.



Fórmula 1.3: Estructura genérica del  $PS_x-b-(HEMA_y-r-PS_z)$  sintetizado

### 25 C) Caracterización

Se usó SEC para determinar la masa molar media numérica ( $M_n$ ) y demostrar así el incremento de masa molar debido a la adición del segundo bloque durante la polimerización. SEC también se usó para determinar el índice de polidispersidad ( $PDI = M_w/M_n$ , en el que  $M_w$  es la masa molar media ponderal) de los polímeros y copolímeros, siendo necesario un PDI bajo para lograr micelas regulares.

30 Las muestras se inyectaron en el equipo de SEC (2 columnas c mixtas de 5 micrómetros de gel de PL), y el análisis se llevó a cabo como se describe a continuación.

- El eluyente estaba compuesto de tetrahidrofurano (THF) para los copolímeros de  $P(EHMA_x-b-MAA_y)$ , y de DMF para los copolímeros de  $PS_x-b-(HEMA_y-r-PS_z)$  (caudal de elución: 1 ml/min, tiempo de ensayo: 30 min)

35 - El cálculo (para el análisis de los datos) se llevó a cabo con una curva de calibración basada en poli(metacrilato de metilo).

- Antes de inyectar las muestras poliméricas que contienen unidades de ácido metacrílico, se llevó a cabo una reacción de metilación para convertir los grupos ácido en ésteres metílicos, usando como agente metilante

trimetilsilildiazometano, a fin de solubilizar los polímeros en THF para llevar a cabo el análisis.

- Las muestras (20 mg) se disolvieron en el eluyente y después se filtraron con un filtro de PTFE de 0,2 µm en los viales de SEC.

5 En la Figura 1.4 se da un ejemplo de cromatograma de SEC. Se representa el cromatograma de SEC del primer bloque de P(EHMA) y el cromatograma del copolímero P(EHMA-*b*-MAA). El desplazamiento observado del cromatograma es consistente con una extensión de las cadenas entre ambas etapas.

Tabla 1.1

Copolímero	PDI – bloque 1	PDI – bloque 2
P(EHMA <sub>59</sub> - <i>b</i> -MAA <sub>53</sub> )	1,68	1,85
P(S <sub>42</sub> - <i>b</i> -[HEMA <sub>90</sub> - <i>r</i> -S <sub>8</sub> ])	1,31	2,03
P(S <sub>86</sub> - <i>b</i> -HEMA <sub>57</sub> )	1,65	1,58
P(S <sub>74</sub> - <i>b</i> -[HEMA <sub>30</sub> - <i>r</i> -S <sub>10</sub> ])	1,43	1,84
P(LMA <sub>33</sub> - <i>b</i> -EHMA <sub>106</sub> )	1,23	1,62

Tabla 1.1.: Indicación de PDI obtenido mediante SEC para algunos copolímeros descritos en la Tabla 1.2

- 10
- Se usó RMN <sup>1</sup>H para determinar la conversión de cada polimerización, y en consecuencia se calculó el grado de polimerización (en número: DP<sub>n</sub>) para cada bloque.
  - Se llevó a cabo la RMN <sup>1</sup>H con un aparato de 500 MHz (Bruker), en CDCl<sub>3</sub> para el homopolímero, y en DMSO para el copolímero.

Tabla 1.2

Copolímero	Bloque 1			Bloque 2		
	DP <sub>n</sub> th (unidades)	Conv. / tiempo	DP <sub>n</sub> exp x =	DP <sub>n</sub> th (unidades)	Conv. / tiempo	DP <sub>n</sub> exp y =
P(EHMA <sub>x</sub> - <i>b</i> -MAA <sub>y</sub> ) <sup>(i)</sup>	60	98%, 3h15	59	60	88%, 2h35	53
P(S <sub>x</sub> - <i>b</i> -[HEMA <sub>y</sub> - <i>r</i> -S <sub>z</sub> ]) <sup>(ii)</sup>	80	92%, 70h30	74	y: 50 z: 10	60%, 24h	y = 30 z = 10
P(S <sub>x</sub> - <i>b</i> -HEMA <sub>y</sub> ) <sup>(ii)</sup>	55	76,9%, 78h40	42	y: 100 z: 10	90%, 18h	y = 90 z = 8
P(LMA <sub>x</sub> - <i>b</i> -EHMA <sub>y</sub> ) <sup>(iii)</sup>	35	95,3%, 1h30	33	106	100%, 2h05	106
P(EHMA <sub>x</sub> - <i>b</i> -ODMA <sub>y</sub> ) <sup>(iii)</sup>	42	95,2%, 1h15	40	70	100 %, 19h00	70

15 Tabla 1.2.: Datos de síntesis y composición según RMN <sup>1</sup>H; EHMA: metacrilato de 2-etilhexilo; HEMA: metacrilato de 2-hidroxietilo; MAA: ácido metacrílico; S: estireno; LMA: metacrilato de laurilo; ODMA: metacrilato de octadecilo; Conv.: conversión, dada en %; DP<sub>n</sub> th: grado de polimerización seleccionado como diana; DP<sub>n</sub> exp: grado de polimerización calculado;

- 20
- i) Síntesis llevada a cabo usando RAFT en IPA
  - ii) Síntesis llevada a cabo usando NMP en DMF
  - iii) Síntesis llevada a cabo usando RAFT en tolueno

### Ejemplo 2: Demostración de la formación de micelas

Los agregados micelares se pueden formar a partir de los copolímeros del Ejemplo 1. Se llevaron a cabo medidas de distribución de tamaños usando un aparato Malvern Nano Zetasizer en disoluciones de disolventes apolares tales como dodecano, hexano, Exxsol D140, Solvesso 200ND e Isopar V.

1. Para demostrar la formación de micelas en disolvente apolar, se preparó una disolución (10 a 20 ml) de copolímero disolviendo el polvo de copolímero en THF (Sigma-Aldrich) (1% en peso).
2. Cuando el polímero se hubo disuelto, se añadió gota a gota un segundo disolvente como se indica en la Tabla 2.1 hasta que alcanzó una cantidad suficientemente grande que se convirtió en la fase continua. Para medidas de distribución de tamaños, esto ocurrió cuando la concentración de copolímero alcanzó ~0,01% en peso.
3. Para asegurarse de que se alcanzó el equilibrio, la mezcla se agitó suavemente durante 1 hora (mezclando con un agitador magnético en ajuste bajo).

Para asegurar una medición exacta mediante el Malvern Nano Zetasizer, las concentraciones de la disolución copolimérica se variaron de manera que la muestra estaba en el intervalo óptimo de detección del instrumento para el polímero a examinar. Las medidas de distribución de tamaños mostradas en la Tabla 2.1 muestran que los copolímeros forman micelas, puesto que el diámetro mínimo medido es 20 nm y, si los copolímeros estuviesen presentes como unímeros, el diámetro sería menor que 5 nm. En todos los casos se formó una disolución transparente después de la etapa 1. Los resultados en la Tabla 2.1 demuestran que, en cada caso, se formaron micelas después de la etapa 3.

En la Tabla 2.1 se describen ejemplos de disoluciones de micelas copoliméricas hidrófobas que se prepararon según el procedimiento general.

distribución de tamaños tras la etapa 3				
(nm)				
Dodecano	Hexano	Exxsol D140	Solvesso 200ND	Isopar V
230 - 240	100 - 110	95 - 105	20 - 80	25 - 70

Tabla 2.1: Medidas de tamaños de micelas del copolímero P(Etil Hexil MA(29)-b-MAA(48)) en medios líquidos apolares. Las medidas se recogieron usando un Malvern Nano Zetasizer.

**Ejemplo 3 – Preparación y aplicación de un tratamiento superficial según la presente divulgación**

**3.a Revestimiento de una gran superficie**

Un polímero o composición polimérica preparada según la presente divulgación se puede revestir sobre un sustrato preferido, como se describe después aquí, mediante cualquier procedimiento de revestimiento establecido, por ejemplo, pero sin limitarse a, un procedimiento de pulverización. Generalmente, el procedimiento de tratamiento implica las siguientes etapas:

Etapa (1): Disolución de las moléculas copoliméricas en un disolvente orgánico adecuado con agitación suave.

Los copolímeros escogidos no son habitualmente de un peso molecular elevado (los copolímeros tienen típicamente un intervalo de entre 3000 y 100000 g/mol), y tales moléculas se equilibran rápidamente cuando se disuelven en un buen disolvente.

Los disolventes adecuados para uso en la composición de la presente divulgación son preferiblemente como se describen previamente.

Etapa (2): Adición lenta gota a gota de un segundo disolvente, que es un mal disolvente para uno de los bloques y un buen disolvente para otro bloque, con agitación suave.

La agitación de los sistemas copoliméricos se usó durante el procedimiento de disolución y mezclado, pero no se encontró que fuese crítico y se encontró que simplemente fue suficiente la agitación lenta del sistema copolimérico. La duración de tiempo para la agitación dependió del sistema disolvente.

En la Tabla 3.1 se describen ejemplos de disoluciones copoliméricas hidrófobas que se prepararon según el protocolo anterior.

Tabla 3.1

Mezclas	Ingredientes activos copoliméricos	Concentración de ingredientes activos (% en peso)	Etapa 1:		Etapa 2:	
			Adición del buen disolvente	del buen	Adición del segundo disolvente	
			Nombre	peso (g)	Nombre	peso (g)

1	PEHMA <sub>59</sub> -b- PMAA <sub>53</sub>	0,05	THF	0,20	Acetato de etilo	19,79
2		0,4	THF	0,20	Acetato de etilo	19,79
3		0,05	THF	0,8	Hexano	19,12
4		0,4	THF	0,8	Hexano	19,12
5		0,4	THF	0,96	Hexano	9
6		0,4	THF	0,96	Isopar IV	9
7		0,4	Tolueno	0,96	Hexano	9
8		0,4	Tolueno	0,96	Isopar IV	9
10	PEHMA <sub>29</sub> -b- PMAA <sub>48</sub>	0,4	THF	0,96	Hexano	9
11		0,4	THF	0,96	Isopar IV	9
12		0,4	Tolueno	0,96	Hexano	9
13		0,4	Tolueno	0,96	Isopar IV	9
14	PTFEMA <sub>59</sub> -b- PMAA <sub>51</sub>	0,4	Metanol	0,83	Hexano	19,12
15		0,05	DMF	0,19	Acetato de etilo	19,79
16	PS <sub>22</sub> -b- PHEMA <sub>60</sub>	0,8	DMF	0,72	Acetato de etilo	19,12
17		0,05	DMF	0,19	Hexano	19,79
18		0,8	DMF	0,72	Hexano	19,12

Tabla 3.1: Descripción de disoluciones de micelas copoliméricas hidrófobas preparadas según la presente divulgación.

Etapa (3): Aplicación de la disolución del copolímero a un sustrato deseado.

5 Aunque no se desea estar atados por ninguna teoría particular, las pruebas de la presente divulgación implican que la adsorción del copolímero sobre el sustrato es completa después de unos pocos minutos. Los métodos para exponer el sustrato a la disolución incluyen cualquier técnica conocida para formar un revestimiento a partir de una disolución, tal como revestimiento giratorio, revestimiento por inmersión, revestimiento en laminador, revestimiento con brocha, flujo de cortina o pulverización, revestimiento en laminador, revestimiento con barra de alambre, revestimiento por extrusión, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento en cortina o revestimiento de deslizamiento. Más preferiblemente, la inmersión y la pulverización aseguran que cada parte de la superficie ha sido humedecida mediante la composición de tratamiento.

El tratamiento se puede aplicar tanto a superficies interiores como exteriores.

Etapa (4): Secado de la superficie tratada.

15 Preferiblemente, la superficie tratada necesita ser secada después de aplicar la composición de tratamiento. Esto se puede lograr a temperatura ambiente o a mayores temperaturas, y/o a menor presión. Se debería observar que la temperatura de secado no mejora el comportamiento del revestimiento; en su lugar, acorta el tiempo de secado del tratamiento. El secado en condiciones ambientales sólo prolongará el tiempo de secado.

### 3.b Revestimiento de un objeto discreto

20 Se preparó una disolución copolimérica disolviendo el copolímero en un buen disolvente (tolueno / THF) con agitación suave. Una vez que se obtuvo una disolución homogénea, se añadió un segundo disolvente (por ejemplo, hexano / Isopar V) a la mezcla usando una adición gota a gota. La concentración final del copolímero en la disolución fue 0,4% en peso. El segundo disolvente se seleccionó para ser un mal disolvente o un no disolvente para uno de los bloques, y un buen disolvente para el otro bloque. La mezcla se agitó suavemente y se dejó durante más de 2 horas a fin de permitir que los copolímeros se equilibrasen en micelas. Cuando el sistema micelar hubo alcanzado el equilibrio, se añadió a la mezcla 1 g de cristales molidos con aire de TMX (tiametoxam). La muestra se dejó voltear entonces durante al menos 2 horas a fin de asegurar un mezclado completo y dar tiempo entonces a que las micelas revistan los cristales de TMX individuales. La Tabla 3.2 muestra combinaciones posibles pero no

limitantes de copolímeros y disolventes orgánicos que forman micelas y que se pueden usar para revestir cristales.

Mezclas	Ingredientes activos copoliméricos	Etapa 1: Adición del buen disolvente		Etapa 2: Adición del segundo disolvente	
		Nombre	Volumen (g)	Nombre	Volumen (g)
1	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	Tolueno	0,96	Hexano	9
2	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	Tolueno	0,96	Isopar V	9
3	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	THF	0,96	Hexano	9
4	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	THF	0,96	Isopar V	9
5	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	Tolueno	0,96	Hexano	9
6	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	Tolueno	0,96	Isopar V	9
7	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	THF	0,96	Hexano	9
8	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	THF	0,96	Isopar V	9

PMAA: poliácido metacrílico; PEHMA: polimetacrilato de etilhexilo.

Tabla 3.2.: Composición de disoluciones copoliméricas en hexano apolar y en Isopar V

- 5 Las disoluciones copoliméricas en la Tabla 3.2 se usaron para revestir partículas de TMX usando la metodología esquematizada previamente. Las Figuras 3.1 y 3.2 demuestran que las micelas se han depositado a partir de las disoluciones orgánicas.

Las Figuras 3.1 y 3.2 ilustran claramente la deposición de micelas a partir de un intervalo de disolventes orgánicos sobre todas las caras cristalinas, incluyendo esquinas y bordes de TMX.

#### **Ejemplo 4: Reticulación de micelas copoliméricas**

- 10 La reticulación se describe como la interacción física y/o química entre cadenas del copolímero de dibloques AB. La reticulación puede tener lugar en el núcleo de las micelas, en la corona de las micelas y/o entre las coronas de dos micelas contiguas.

- 15 En este ejemplo, la reticulación de micelas copoliméricas se usó para disminuir la solubilidad en agua de un material cristalino revestido. Micelas que comprenden copolímeros de dibloques AB se depositaron sobre la superficie de cristales de un material cristalino (por ejemplo, un producto farmacéutico o un producto agroquímico) en un medio líquido a base de aceite. La adición de moléculas diamínicas lineales o cíclicas a este sistema condujo a la modificación de la topología del revestimiento micelar. Esto también dio como resultado una disminución en la velocidad de liberación del material cristalino en agua, en comparación con el material cristalino revestido con micelas copoliméricas no reticuladas.

- 20 Ejemplo de reticulación en sistema a base de aceite.

Se revistió TMX usando el mismo protocolo como el ejemplo 3b.

- 25 Se preparó una disolución copolimérica (10 g) disolviendo copolímero (PEHMA<sub>51</sub>-r-PGMA<sub>22</sub>)-b-PMAA<sub>47</sub> en un buen disolvente (THF) con agitación suave. Una vez que se obtuvo una disolución homogénea, se añadió un segundo disolvente (hexano) a la mezcla, usando adición gota a gota. La concentración final del copolímero en la disolución fue 0,4% en peso. El segundo disolvente se seleccionó para ser un mal disolvente o un no disolvente para uno de los bloques, y un buen disolvente para el otro bloque. La mezcla se agitó suavemente y se dejó durante 24 horas a fin de permitir que los copolímeros se equilibrasen en micelas. Cuando el sistema micelar hubo alcanzado el equilibrio, se añadió a la mezcla 1 g de cristales de TMX molidos con aire. La muestra se dejó dar vueltas entonces durante 24 horas a fin de asegurar el mezclamiento completo, y de ese modo dejar tiempo para que las micelas

revistan los cristales de TMX individuales.

Entonces se llevó a cabo la reticulación.

1. Se añadió un compuesto diamínico (véase la Tabla 4.1 para la masa y la relación molar comparadas con las funciones de MAA en el copolímero) a la disolución y se hizo dar vueltas durante 24 horas.
2. La mezcla se centrifugó entonces durante 2 minutos a 2000 rpm y se retiraron aproximadamente 9 ml del líquido sobrenadante. Se añadió la misma cantidad de agua basada en la disolución madre saturada de TMX, y la mezcla se hizo dar vueltas nuevamente durante 30 minutos.
3. La mezcla se centrifugó entonces durante 2 minutos a 2000 rpm, y se retiraron 9 ml del líquido sobrenadante.
4. La muestra se secó entonces a vacío a 50°C durante 8 horas, eliminando así todos los disolventes que quedan.

Tabla 4.1

Agente de reticulación	Relación molar de las funciones (ácido carboxílico + epoxi) en comparación con amina	Masa de agente de reticulación usado (g)
Control (revestido pero no reticulado)	-	
Hexametildiamina (0,4% en peso)	1 : 3,8	0,0348
Hexametildiamina (5% en peso)	1 : 1,1	0,1566

Tabla 4.1: Porcentajes de pérdida de peso de las partículas de TMX revestidas.

Para llevar a cabo el análisis de la velocidad de liberación, se pesaron exactamente 45-55 mg de cada muestra en un tarro para polvo de 60 ml, y se añadieron 50 ml de disolución dispersante (0,1% p/p de Aerosol OTB, 0,5% p/p de Morwet D425 en agua DI) a tiempo cero. Las muestras se colocaron entonces en un aparato giratorio que se mueve a 20 rpm. Se realizó una medida de punto de tiempo de TMX en disolución extrayendo 3 ml de disolución y haciéndola pasar a través de un filtro de 0,45 µm. El filtrado se analizó entonces mediante HPLC para determinar la concentración de TMX. El análisis se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos de altas prestaciones (HPLC) usando un aparato Agilent 1100 (equipado con un autoinyector), una columna C18 de 3 µm ACE de 30 x 3,0 mm de ACE, número de pieza ACE-111-0503, y fases móviles de (A) acetonitrilo + 0,1% de ácido fórmico y (B) agua ASTM II + 0,1% de ácido fórmico. El análisis se llevó a cabo con una carga de inyección de 5 µl y una temperatura de la columna de 40°C. Los datos se recogieron en un intervalo de puntos de tiempo.

El contenido total de TMX de las muestras se determinó pesando 30-50 mg de cada polvo seco pesado exactamente en una canasta de pesada de aluminio. La canasta de pesada se colocó entonces en un matraz volumétrico, y se añadieron 50 ml de acetonitrilo. El matraz se arremolinó suavemente hasta que se formó una disolución incolora. Esta disolución se analizó usando las condiciones de HPLC descritas previamente.

La Tabla 4.2 muestra la cantidad de TMX liberado después de 1 y 4 horas como porcentaje de la concentración de TMX total según se mide mediante el método descrito previamente.

Tabla 4.2

tiempo (horas)	Poli(EHMA <sub>51</sub> -r-GMA <sub>22</sub> -b-MAA <sub>47</sub> ) sin agente de reticulación	Poli(EHMA <sub>51</sub> -r-GMA <sub>22</sub> -b-MAA <sub>47</sub> ) reticulado (relación 1:1,5 de GMA a HMDA)	Poli(EHMA <sub>51</sub> -r-GMA <sub>13</sub> -b-MAA <sub>21</sub> ) (relación 1:1,5 de GMA a HMDA)
1	79	36	59
4	84	70	70

**Ejemplo 5: Caracterización de la superficie tras la aplicación de la disolución de micelas copoliméricas hidrófobas**

La mezcla que contiene las micelas formadas a partir de los copolímeros PEHMA-b-PMAA en hexano (Tabla 5.1 – fila 1) se usó para tratar mediante revestimiento por inmersión portaobjetos de vidrio de microscopio y paneles Q pintados, así como láminas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), de politereftalato de etileno (PET) y de policloruro de vinilo (PVC) mediante revestimiento en flujo. El tratamiento condujo a un incremento de la hidrofobia global de la superficie, como se indica mediante el incremento del ángulo de contacto de la superficie después del tratamiento (Tabla 5.1).

Tabla 5.1

	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Panel de vidrio (i)	25 ±1	60 ±2
Panel Q pintado (i)	69 ±2	94,6 ±0,6
PET (ii)	80,9 ±0,2	95,3±0,1
PMMA (ii)	102,9±0,2	106,2±0,1
PVC (ii)	85,3±0,1	93,7±0,2

Tabla 5.1: Ángulo de contacto antes y después del tratamiento con micelas hidrófobas formadas usando los copolímeros de bloques PEHMA-b-PMAA a 0,4% en peso en hexano.

- (i) Revestimiento con PEHMA59-b-PMAA53  
 5 (ii) Revestimiento con PEHMA59-b-PMAA52

#### **Ejemplo 6: Uso de micelas a base de aceite para revestir ingredientes activos usados en el campo del lavado de ropa**

Se usó el protocolo descrito en el ejemplo 3 para revestir percarbonato de sodio con una disolución micelar copolimérica de Poli(PS<sub>42</sub>-b-HEMA<sub>69</sub>) a 0,4 y 5% en peso en DMF/Solvesso 200 – véase la Figura 6.1.

- 10 Se usó el protocolo descrito en el ejemplo 3 para revestir carbonato de sodio con una disolución micelar de Poli(PS<sub>42</sub>-b-HEMA<sub>45</sub>) a 0,4 y 5% en peso en DMF/Solvesso 200 – véase la Figura 6.2.

#### **Ejemplo 7: Uso de micelas a base de aceite para revestir ingredientes activos usados en el campo del enmascaramiento del sabor**

- 15 Se escogió Bitrex puesto que es el compuesto químico más amargo conocido por el hombre, y tiene características físicas y químicas similares a muchos fármacos.

Se revistieron cristales de benzoato de denatonio (Bitrex) añadiendo una disolución micelar de copolímero de Poli(EHMA<sub>60</sub>-b-MAA<sub>55</sub>) a 0,4 y 5% en peso en DMF/Solvesso.

Se usó el protocolo descrito en el ejemplo 3 para revestir Bitrex – véase la Figura 7.1.

#### **Ensayo visual de velocidad de liberación**

- 20 La velocidad de liberación se monitorizó visualmente a fin de comparar las partículas de Bitrex sin revestir con las partículas de Bitrex revestidas a 5% en peso. Se agitaron 0,4 mg de muestra en 10 ml de agua y se observó durante 8 horas. Después de 15 minutos, el Bitrex sin revestir se disolvió completamente, pero después de 8 horas las partículas revestidas todavía estaban presentes – véase la Figura 7.2.

#### **Medida de la velocidad de liberación mediante UV/Vis**

- 25 En 40 ml de agua se agitaron 100 mg de bitrex sin revestir y Bitrex revestido al 5% en peso, durante un período de 10 minutos, y se tomaron muestras a diversos intervalos de tiempo. Se retiraron 2 ml de la mezcla a cada intervalo de tiempo, para análisis.

- 30 El contenido total de las muestras se determinó pesando de forma exacta 17,5 mg de partículas de Bitrex revestidas al 5% en peso, se sometieron a ultrasonidos hasta que las partículas revestidas se hubieron disuelto completamente en 25 ml de agua, y se analizaron mediante UV/Vis. Se obtuvo una medida de contenido total de 57,75%. Véase la Figura 7.3

Tiempo (minutos)	% de liberación de Bitrex	
	No revestido	Revestido
5	99,6	46,5
15	99,8	64,9

Tabla 7.1 % de liberación de Bitrex revestido con micelas y no revestido, con relación al contenido total según se determina mediante medidas de UV/vis.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para revestir un objeto con micelas que comprenden un copolímero de bloques AB, que comprende la etapa de tratar el objeto con un líquido apolar que contiene las micelas; en el que el objeto es un cristal agroquímico orgánico.
- 5 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que las micelas son reticulables, y están opcionalmente reticuladas antes, durante o después de tratar el objeto con el líquido apolar que contiene las micelas.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que los núcleos de las micelas contienen un compuesto químico.
- 10 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el compuesto químico contenido en los núcleos de las micelas es un fotoprotector.
5. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el compuesto químico contenido en los núcleos de las micelas es un compuesto biológicamente activo.
6. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el compuesto químico contenido en los núcleos de las micelas es un adyuvante.
- 15 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido apolar se selecciona de alcanos, disolventes halogenados, disolventes aromáticos, y sus combinaciones.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso de copolímero de bloques al líquido apolar es de 1:100.000 a 1:1.

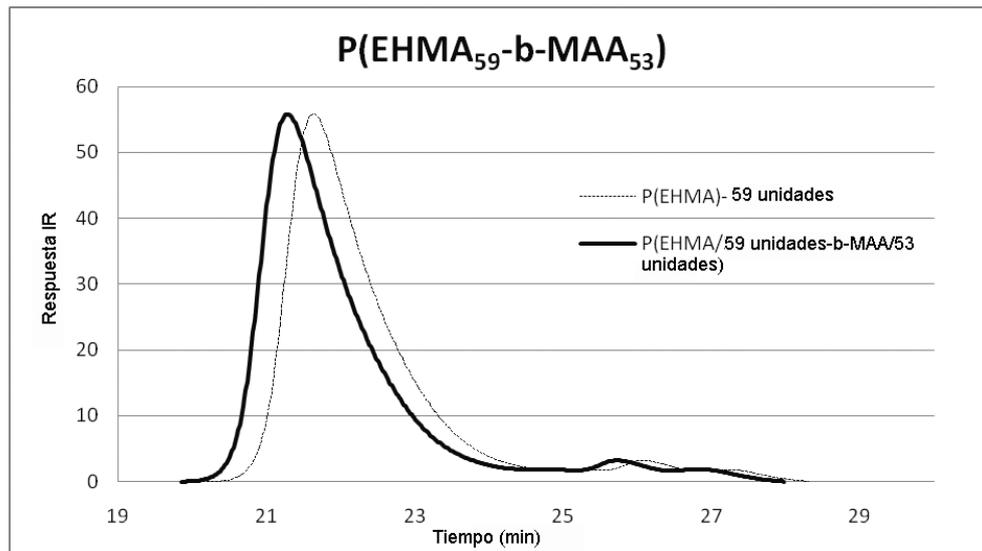
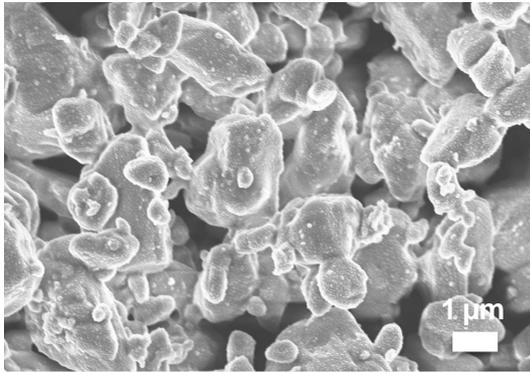
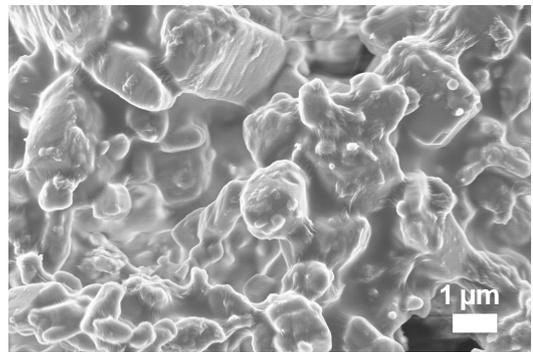


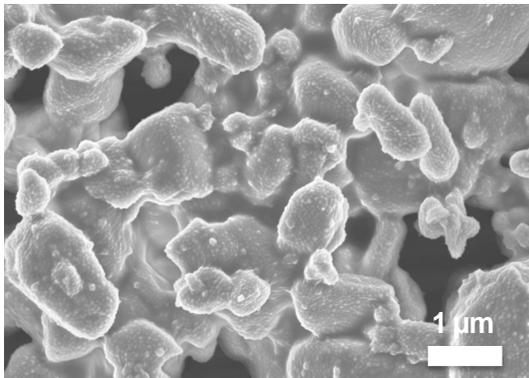
Figura 1.4: Cromatograma de SEC para el homopolímero PEHMA<sub>(59)</sub> (línea discontinua) y el copolímero PEHMA<sub>(59)</sub>-b-PMAA<sub>(53)</sub> (línea continua).



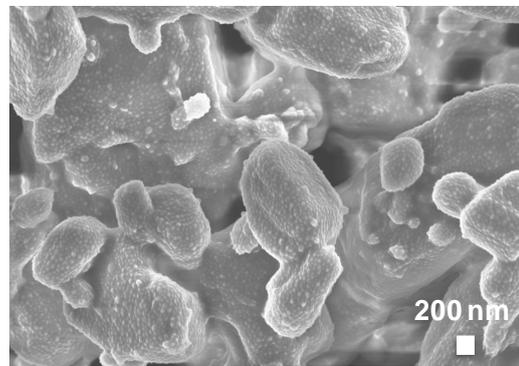
(a)



(b)

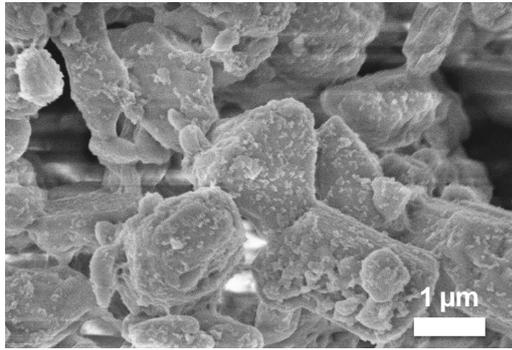


(c)

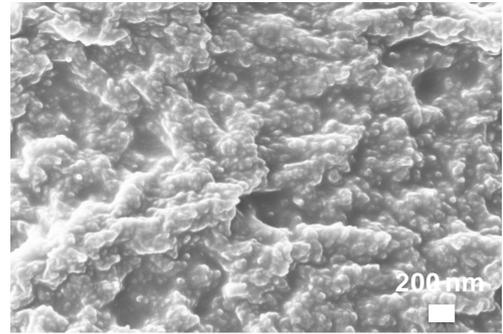


(d)

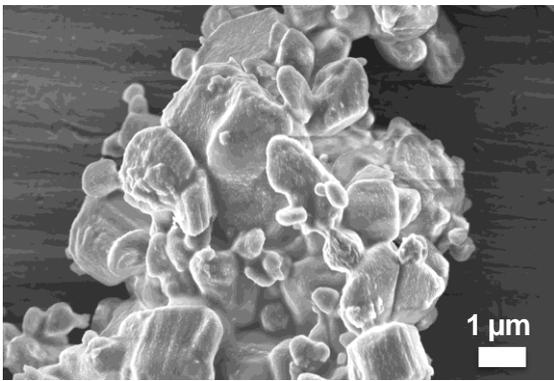
Figura 3.1 Cristales de TMX molidos con aire en hexano (segundo disolvente) con una capa de copolímero PEHMA(29)-b-PMAA(48) solubilizado previamente en (a) tolueno (b) tetrahidrofurano, y PEHMA(59)-b-PMAA(53) solubilizado previamente en (c) tolueno (d) tetrahidrofurano.



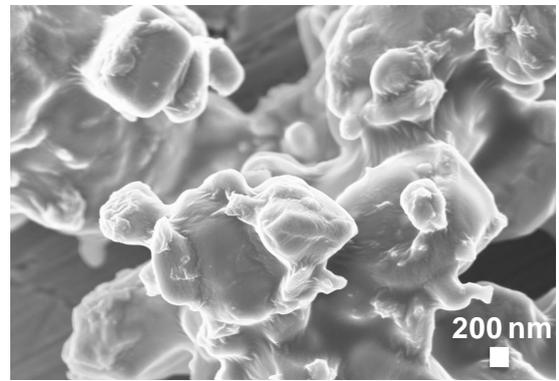
(a)



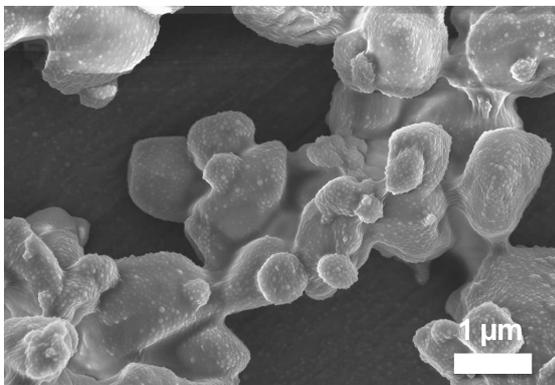
(b)



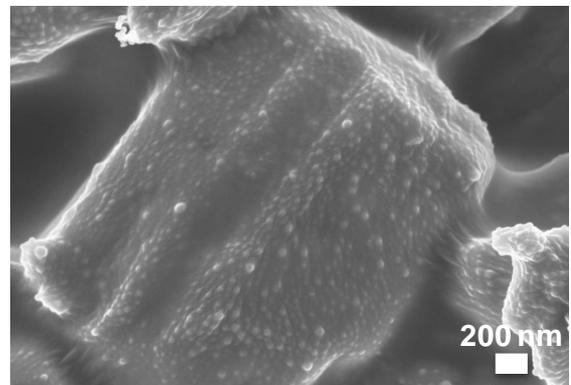
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.2 Cristales de TMX molidos con aire revestidos en Isopar V (segundo disolvente) con una capa de copolímero PEHMA(29)-b-PMAA(48) solubilizado previamente en (a + b) tolueno (c) tetrahidrofurano, y PEHMA(59)-b-PMAA(53) solubilizado previamente en (d) tolueno (e f)

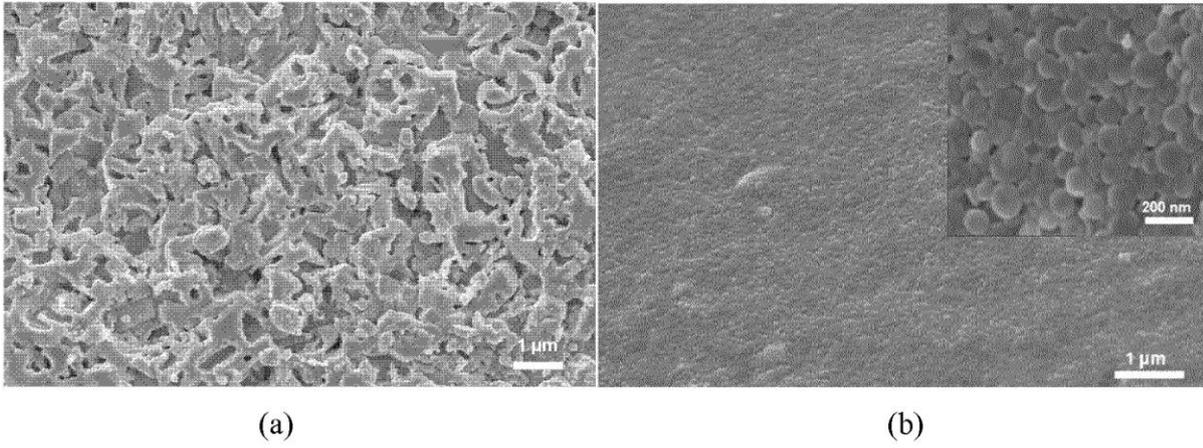
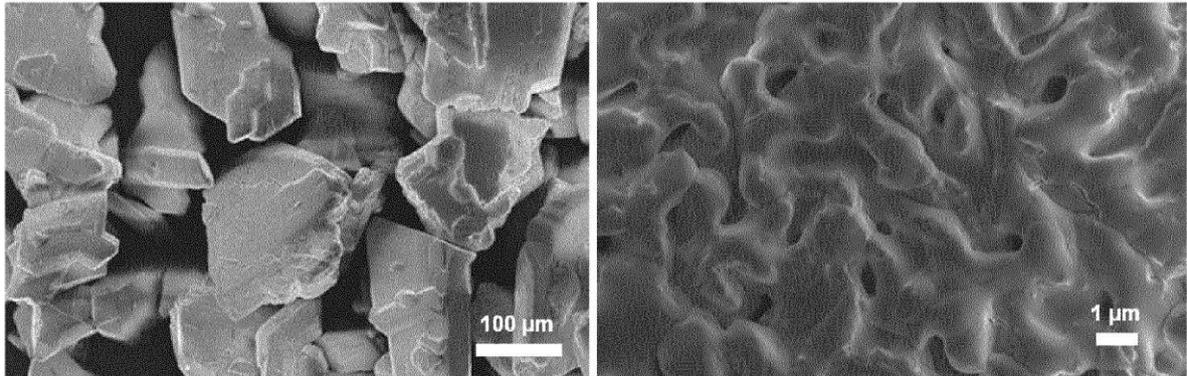
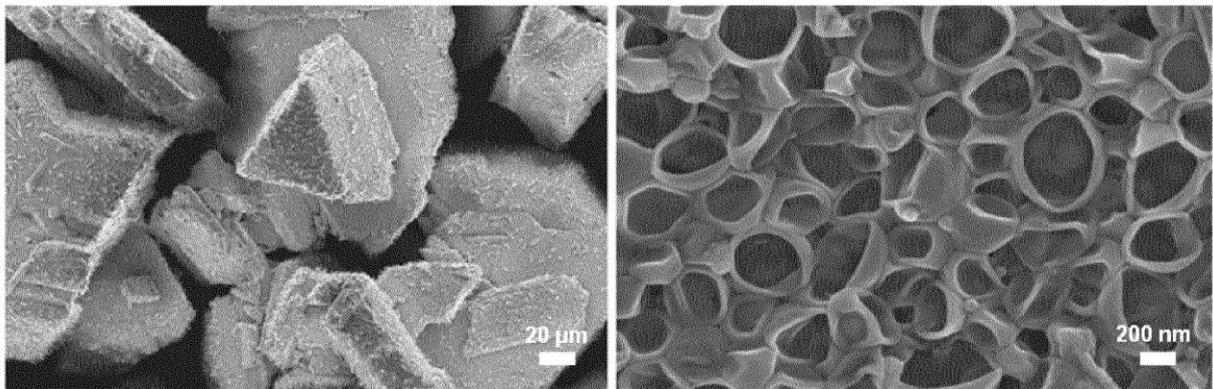


Fig 6.1 Imagen de SEM de una partícula de percarbonato de sodio (a) no revestida y (b) revestida con un revestimiento micelar de Poli(PS<sub>42</sub>-b-HEMA<sub>69</sub>) a 0,4% en peso



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 6.2 Imagen de SEM de una partícula de carbonato de sodio (a-b) no revestida y (c-d) revestida con un revestimiento micelar de Poli(PS<sub>42</sub>-b-HEMA<sub>45</sub>) a 0,4% en peso.

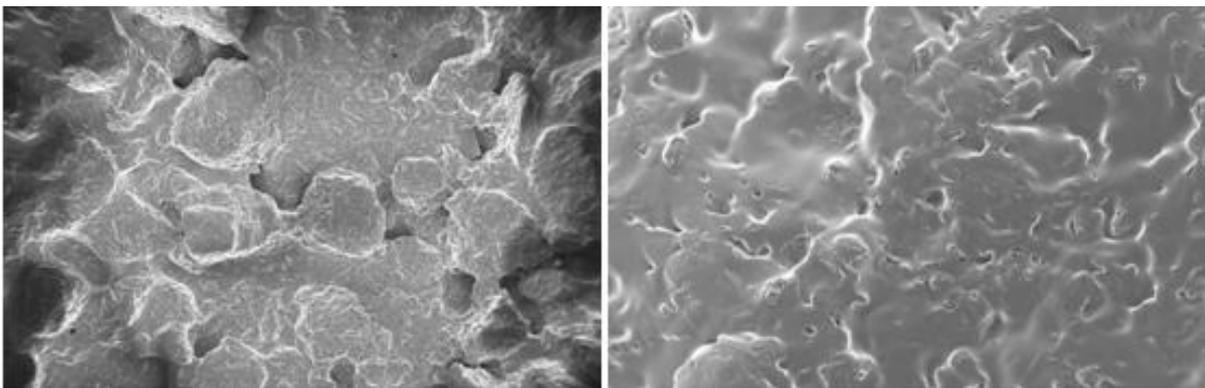


Fig. 7.1 Partículas de Bitrex revestidas con copolímero Poli(EHMA<sub>60</sub>-b-MAA<sub>55</sub>) a 5% en peso en THF/Hexano

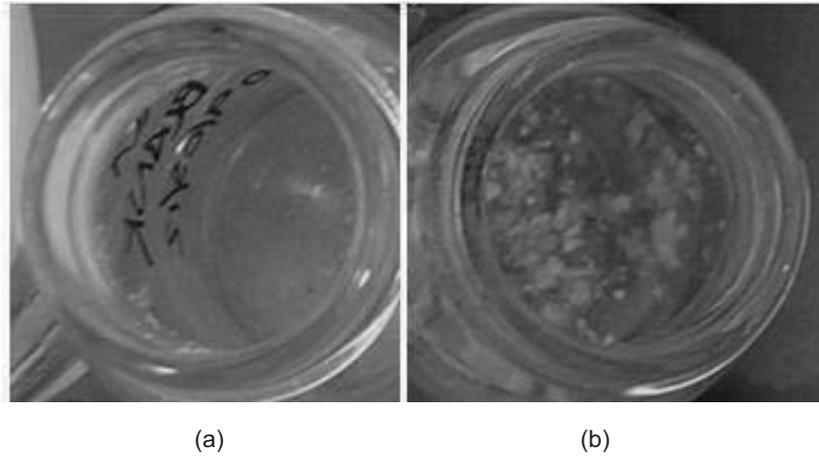


Fig. 7.2 Fotografía de velocidad de liberación visual de (a) bitrex sin revestir y (b) bitrex revestido con copolímero Poli(EHMA<sub>60</sub>-b-MAA<sub>55</sub>) a 5% en peso después de 10 minutos.

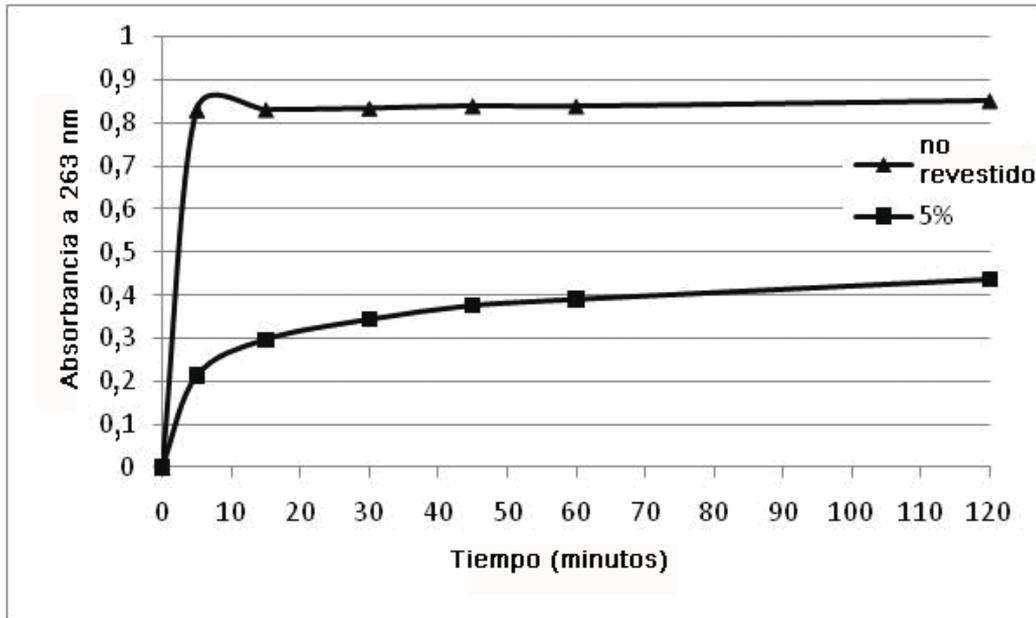


Fig. 7.3 Curva de velocidad de liberación mediante UV/Vis de bitrex sin revestir y bitrex revestido con copolímero Poli(EHMA<sub>60</sub>-b-MAA<sub>55</sub>) a 5% en peso