

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 865**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/28** (2006.01)  
**B01J 13/04** (2006.01)  
**B01J 13/14** (2006.01)  
**A01P 7/04** (2006.01)  
**A01N 53/00** (2006.01)  
**A01N 37/46** (2006.01)  
**A01N 25/04** (2006.01)  
**A01N 25/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2009 PCT/GB2009/000680**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009 WO09063257**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09700032 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2288257**

54 Título: **Proceso de microencapsulación para la producción de microcápsulas que comprende un material inorgánico en partículas modificado en la superficie en una pared de microcápsulas entrecruzadas**

30 Prioridad:

**13.03.2008 GB 0804700**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.07.2019**

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)  
43, quai de Grenelle  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**MULQUEEN, PATRICK, JOSEPH;  
TAYLOR, PHILIP y  
GITTINS, DAVID, IAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 720 865 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

Proceso de microencapsulación para la producción de microcápsulas que comprende un material inorgánico en partículas modificado en la superficie en una pared de microcápsulas entrecruzadas.

5 La presente invención se relaciona con un proceso novedoso para fabricar microcápsulas y con microcápsulas fabricadas por el proceso. También se relaciona con un proceso para el uso de las microcápsulas. La presente invención también se relaciona con una dispersión acuosa de una microcápsula y usos de la misma.

10 Las microcápsulas son pequeñas cápsulas que comprenden una pared que rodea un material encapsulado, generalmente un líquido. Se pueden usar para proteger el material encapsulado del ambiente externo, por ejemplo, de la degradación por el aire o la luz (especialmente la radiación u.v.). También se pueden usar para aislar materiales peligrosos dentro de la microcápsula para que sean más seguros de manejar o usar. Se sabe que las microcápsulas se usan para productos agroquímicos, particularmente insecticidas como la cihalotrina lambda, para protegerlos de la degradación por luz UV y para proporcionar una liberación controlada después de la aplicación.

15 Ciertas microcápsulas conocidas se fabrican mediante polimerización interfacial. En tal proceso, una solución se forma primero de un primer monómero, tal como un poliisocianato, en un líquido insoluble en agua que va a ser encapsulado. La solución también puede contener un ingrediente biológicamente activo. Esta solución se dispersa luego en agua junto con tensioactivos para formar una emulsión. Un segundo monómero adecuado, tal como una poliamina, se agrega al agua y esto reacciona con el primer monómero en la superficie de las gotas de emulsión para formar un polímero entrecruzado, en este ejemplo una poliurea, que forma una pared de microcápsula alrededor de las gotas. Los monómeros primero y segundo conocidos también incluyen poliisocianato y poliol para hacer una pared de poliuretano, haluro de ácido polifuncional y poliamina para hacer una pared de poliamida, y haluro de ácido polifuncional y poliol para hacer una pared de poliéster.

20 Existen desventajas de estos tipos de microcápsulas. Las paredes de cápsulas poliméricas de este tipo conocido proporcionan una protección pobre para los contenidos de la luz UV. Además, el tensioactivo que se usa para formar la emulsión, puede ocasionar problemas cuando se manipula más tarde la dispersión de las microcápsulas porque puede causar espuma.

25 En una metodología conocida, los fotoprotectores forman parte o la totalidad de los materiales de la pared de la microcápsula y, por lo tanto, proporcionan un protector para la cápsula, protegiendo así cualquier ingrediente activo fotosensible que esté presente dentro de las cápsulas. Por ejemplo, el documento CA2133779 muestra que se pueden usar lignosulfonatos y similares en combinación con una proteína como una gelatina de alta floración para formar una pared de la cápsula que mejora la resistencia de sustancias agrícolamente activas, tal como pesticidas, a la degradación de la luz u.v.. La pared de la cápsula formada por la interacción de estos componentes es duradera y tiene unos protectores u.v. como parte integral de su estructura.

30 Moy describe en el documento EP539142A1 el uso de partículas inorgánicas coloidales, particularmente las de sílice y dióxido de circonio, para fabricar microcápsulas por coacervación o por métodos de polimerización interfacial. El proceso implica la formación de las llamadas emulsiones de Pickering y la pared de microcápsula termoestable comprende las partículas inorgánicas. Moy no contempla el uso de partículas modificadas en la superficie, ni el uso de agentes de entrecruzamiento para formar la pared de la cápsula.

35 El documento US 4056610 A describe composiciones de insecticida de microcápsulas que tienen una cubierta de poliurea que tiene un compuesto absorbente de luz ultravioleta fotoestable y un relleno líquido capaz de penetrar en la cubierta. La solicitud internacional pendiente de tramitación PCT/GB2007/003374 se refiere a partículas protectoras de la luz que están unidas químicamente a la pared de la microcápsula, pero no contempla paredes de microcápsulas formadas a partir de partículas protectoras ligeras en sí mismas.

La presente invención se define en y por las reivindicaciones adjuntas.

40 La presente invención proporciona una dispersión acuosa de microcápsulas que tienen una pared inorgánica de material en partículas entrecruzadas en un medio acuoso. Estas microcápsulas pueden modificarse adicionalmente añadiendo, al medio acuoso, un material que reaccionará más con cualquier agente de entrecruzamiento restante. Por ejemplo, cuando el agente de entrecruzamiento es un poliisocianato, se puede agregar una poliamina como dietilentriamina. Esto provoca un mayor entrecruzamiento y formación de polímero en la pared inorgánica de material en partículas de microcápsulas y se puede usar para modificar la durabilidad de las cápsulas o la permeabilidad de las paredes de la cápsula para dar, por ejemplo, un tiempo de liberación más largo bajo condiciones dadas.

Breve descripción de los dibujos:

La invención se entenderá mejor con referencia a la descripción detallada cuando se considere junto con ejemplos no limitativos y los dibujos adjuntos.

La Figura 1 es una imagen de microscopio de luz de la dispersión de arcilla del Ejemplo 1.

55 La Figura 2 es una imagen de microscopio de luz de la emulsión Pickering del Ejemplo 2.

- La Figura 2a es una imagen de microscopio de luz que muestra que las gotas de emulsión se colapsan al secarse al aire en un portaobjetos de vidrio.
- La Figura 2b es una imagen de microscopio de luz que muestra el efecto de la adición del 5% en peso de Synperonic™ NP8 a una emulsión de Pickering.
- 5 La Figura 3 es una imagen de microscopio de luz de las microcápsulas del Ejemplo 3.
- La Figura 3a muestra una dispersión estable de microcápsulas de la Fig. 3.
- La Figura 3b muestra las microcápsulas de la Fig. 3 después de la adición de Synperonic™ NP8.
- La Figura 4 es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido de las cápsulas del Ejemplo 4.
- La Figura 5 es una imagen de microscopio de luz de las cápsulas del Ejemplo 5.
- 10 La Figura 5a es una imagen de microscopio de luz que muestra una dispersión estable de microcápsulas (Ejemplo 5) al secarse en un portaobjetos de microscopio de vidrio al aire.
- La Figura 5b es una imagen de microscopio de luz que muestra una dispersión de cápsula ininterrumpida (Ejemplo 5) después de la adición de Synperonic™ NP8.
- La Figura 6a es una imagen de microscopio de luz del Ejemplo 6a.
- 15 La Figura 6b es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del Ejemplo 6b.
- La Figura 6c es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del Ejemplo 6c.
- La Figura 6d es una imagen de microscopio de luz del Ejemplo 6d.
- La Figura 6e muestra curvas de liberación para formulaciones preparadas de acuerdo con los Ejemplos 6a a 6d.
- La Figura 7 es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del ejemplo 11a.
- 20 La Figura 8 es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del Ejemplo 11b.
- La Figura 9 muestra los resultados de un estudio comparativo de cápsulas preparadas de acuerdo con los Ejemplos 11a y 11b.
- La Figura 10 muestra la tasa de liberación de dimetilftalato [DMP] en agua de cápsulas preparadas de acuerdo con el Ejemplo 12.
- 25 La Figura 11 es una imagen de microscopio de luz de cápsulas preparadas de acuerdo con el Ejemplo 13 en su dispersión original.
- La Figura 12 es una imagen de microscopio de luz de cápsulas preparadas de acuerdo con el Ejemplo 13 en una dispersión formada a partir de una redispersión después del secado.
- 30 La presente invención se relaciona con un nuevo proceso para fabricar microcápsulas que no requiere tensioactivo y que proporciona microcápsulas que tienen un nivel de protección incrementado y relativamente alto frente a luz u.v. para los contenidos; la presente invención implica el uso de material inorgánico en partículas modificado en la superficie para formar paredes de microcápsulas, donde se usa un agente de entrecruzamiento para reaccionar con un grupo funcional reactivo en el material modificado en la superficie de manera que cada pared de la microcápsula es una pared entrecruzada. La presente invención también permite que se usen tensioactivos en la misma
- 35 formulación como un sistema con base en emulsión de Pickering. Las emulsiones de Pickering a menudo son desestabilizadas por los tensioactivos, pero en la presente invención, el entrecruzamiento de las partículas interfaciales evita que esto ocurra y los tensioactivos se pueden agregar de manera segura al sistema una vez que se ha producido el entrecruzamiento interfacial. Por lo tanto, adecuadamente, los adyuvantes pueden incorporarse a composiciones de microcápsulas de la presente invención.
- 40 Las microcápsulas de acuerdo con la presente invención son adecuadas para aplicaciones de liberación controlada (por ejemplo, liberación controlada de un ingrediente activo desde el interior del núcleo de las microcápsulas). La tasa de liberación controlada se puede adaptar a través de la presente invención.
- En la presente invención, los sistemas entrecruzados pueden modificarse fácilmente mediante la adición de una molécula de entrecruzamiento adicional (por ejemplo, un isocianato que se puede dispersar en agua o un agente de
- 45 entrecruzamiento polifuncional, tal como dietilentriamina [DETA]) a la fase exterior (externa o continua) de la dispersión, de modo que la tasa de liberación de cualquier ingrediente activo dentro del núcleo de la cápsula se puede variar para dar un perfil de tasa de liberación deseado. La oportunidad de utilizar moléculas de entrecruzamiento adicionales indica que es posible reforzar una capa existente en una cápsula de una sola capa o formar cápsulas de múltiples capas.

Las microcápsulas de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse mediante un proceso que comprende:

- i) formar una solución de un agente de entrecruzamiento en un líquido;
- ii) formar una pasta de un material inorgánico en partículas modificado en la superficie en un medio acuoso;
- iii) dispersar la solución del paso i) en la pasta del paso ii) para formar una emulsión de Pickering y hacer o causar que el agente de entrecruzamiento reaccione con un grupo funcional reactivo en el material inorgánico en partículas modificado en la superficie para formar una pared de microcápsulas entrecruzadas.

Los pasos (i) y (ii) se pueden llevar a cabo en cualquier orden.

Una pasta es una suspensión de un sólido en un líquido; en esta invención, la pasta formada en el paso ii) es una suspensión de partículas inorgánicas modificadas en su superficie, entrecruzables, en un medio de base acuosa. Se ha encontrado que es posible dispersar la solución del paso i) en la pasta del paso ii) sin usar tensioactivos adicionales. Esto se debe a que las partículas de material inorgánico modificado en la superficie tienden a acumularse en la interfaz entre las gotas de solución y la fase acuosa continua y reducen la energía de superficie correspondiente. Este efecto se conoce como una 'Emulsión de Pickering'. El uso de esta combinación de una Emulsión Pickering con un material inorgánico en partículas entrecruzables y un agente de entrecruzamiento permite un proceso particularmente simplificado.

El líquido utilizado en el paso i) puede comprender material que se va a encapsular. En una realización, el líquido comprende un ingrediente activo que debe encapsularse, opcionalmente junto con un solvente, particularmente si a temperatura ambiente el ingrediente activo es un sólido o de alta viscosidad. Por lo tanto, cuando está presente, el ingrediente activo puede ser el líquido, una parte del líquido, disuelto en el líquido, dispersado en el líquido o es un complejo sólido de un agroquímico con un agente de complejación molecular y se dispersa en el líquido. El líquido es adecuadamente sustancialmente insoluble en agua, más adecuadamente tiene una solubilidad en agua a 20°C de menos de 10 g/l y lo más adecuadamente menos de 5 g/l. El líquido debe disolver el agente de entrecruzamiento para formar una solución.

Cualquier ingrediente activo encapsulado dentro del núcleo de las microcápsulas es adecuadamente menos del 10% en peso soluble en agua y más adecuadamente menos del 1% en peso soluble en agua; y lo más adecuadamente menos del 0.1% en peso soluble en agua.

Se puede encapsular una amplia gama de materiales activos (ingredientes activos) incluyendo tintas, sabores, cosméticos, perfumes, protectores solares, fragancias, adhesivos, selladores, materiales de cambio de fase, biocidas, productos químicos para yacimientos petrolíferos (incluyendo inhibidores de corrosión e incrustación), retardantes de llama, aditivos alimentarios (incluyendo vitaminas, ingredientes, probióticos y antioxidantes), agentes activos que pueden incluirse en detergentes, suavizantes de telas y otros productos para el hogar (como lejías, enzimas y tensioactivos), agentes activos que pueden incluirse en textiles (tal como repelentes de insectos, agentes antimicrobianos, suavizantes de la piel y compuestos médicamente activos), agentes activos que pueden incluirse en recubrimientos (tal como retardantes de fuego, retardantes de llama, antiincrustantes, antibacterianos, biocidas, compuestos resistentes a los rasguños y resistentes a la abrasión) y compuestos biológicamente activos (tales como productos farmacéuticos y agroquímicos). Adecuadamente, el material activo es un agroquímico tal como un herbicida, fungicida o insecticida. Muchos de estos agroquímicos son conocidos y se describen en The Pesticide Manual 14va edición publicado por el British Crop Protection Council en 2006. La invención también es adecuada para encapsular un complejo sólido de un agroquímico con un agente de complejación molecular que incluye, por ejemplo, un complejo de 1-MCP y  $\alpha$ -ciclodextrina. La invención es más útil para productos agroquímicos que están sujetos a degradación cuando se exponen a la luz solar, en particular insecticidas piretroides tales como deltametrina, tralometrina, ciflutrina, alfametrina, zeta-cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, acrinatrina, aletrina, bifentrina, bioaletrina, bioresmetrina, cicloprotrina, empenetrina, etofenprox, fenpropatrina, flucitrinato, tau-fluvalinato, fenotrina, pralettrina, resmetrina, teflutrina, tetrametrina, y lambda-cihalotrina; adecuadamente lambda-cihalotrina.

Adecuadamente, las microcápsulas de acuerdo con la presente invención se pueden usar en tableros de pared o placas de yeso en edificios, y se pueden usar para mejorar las composiciones de cemento y los procedimientos para fabricar materiales de cemento.

El ingrediente activo es adecuadamente un compuesto farmacéutico o un producto agroquímico; más adecuadamente es un producto agroquímico.

Adecuadamente, el producto agroquímico es un fungicida, insecticida, herbicida o regulador del crecimiento, utilizado para controlar o combatir plagas tales tal como hongos, insectos y malezas o para controlar el crecimiento de plantas útiles. El producto agroquímico también se puede utilizar en situaciones no agrícolas [por ejemplo, para fines de salud pública y productos profesionales, tal como barreras contra las termitas, mosquiteras y paneles de pared].

Otras aplicaciones adecuadas incluyen, sin limitación:

Usos de liberación sostenida o liberación controlada, por ejemplo: productos farmacéuticos, por ejemplo, cápsulas resistentes a los ácidos (administración oral más allá del pH bajo en el estómago), protección de activos lábiles, liberación de orden pseudo-cero a través de la pared de la cápsula y formulaciones de emulsión resistentes a la maduración de Ostwald; productos cosméticos; perfumes, por ejemplo ralentizando la evaporación de notas altas o de liberación sostenida y minimizando los olores astringentes; cápsulas con afinidad por la celulosa y atrapadas en la superficie textil durante el lavado; sabores, por ejemplo luz estabilizada para evitar la oxidación; recubrimientos de autocuración, por ejemplo, explosiones de cápsulas para liberar una resina que repara el daño; papel de copia sin carbón; novedoso, doble sabor y textura para alimentos, por ejemplo, cápsula que se disuelve en la boca y libera un nuevo sabor; adhesivos sensibles a la presión; selladores; nutrición (por ejemplo, mayor biodisponibilidad de moléculas complejas y protección de moléculas sensibles tal como vitaminas, probióticos y otros aditivos alimentarios); tintas de tóner con fotosensibilidad o sensibilidad térmica; recubrimientos textiles, por ejemplo, para mejorar las propiedades de permeabilidad; recubrimientos antiincrustantes; recubrimientos protectores de superficie, por ejemplo, para mejorar la resistencia al rayado o resistencia a la abrasión; y materiales de construcción, por ejemplo, tableros de pared, placas de yeso y cementos. Los ejemplos de cápsulas que se secan, incluyen, por ejemplo, varias mezclas de minerales para formar una cerámica tras la calcinación; rellenos de baja densidad para polímeros o pinturas; materiales aislantes; apuntalamientos de baja densidad; partículas de refuerzo livianas, por ejemplo para compuestos de fibra de madera; pigmentos reciclables, por ejemplo, de baja densidad que permiten una fácil separación de la flotación; y amortiguadores de energía, por ejemplo, se utilizan en un vacío en esferas para proporcionar una "barrera de choque" con adsorción de energía. Las cápsulas de la presente invención pueden ser de nuevo tamaño o forma, por ejemplo: creación de cápsulas en forma de placa o barra; y el uso de partículas metálicas que resultan en cápsulas conductoras, o que tienen una naturaleza metálica, por ejemplo, absorbanancia de plasmón.

Se puede preparar una solución adecuada para uso en el paso i) agitando un líquido y un agente de entrecruzamiento juntos. El calentamiento y la agitación mecánica pueden usarse para ayudar o acelerar la disolución del agente de entrecruzamiento. Se pueden usar técnicas similares para mezclar o disolver un ingrediente activo con cualquier solvente que se incluya opcionalmente.

Los ejemplos de materiales inorgánicos en partículas son oxicompuestos [es decir, compuestos con base en oxígeno] de al menos uno de calcio, magnesio, aluminio y silicio (o derivados de tales materiales), tal como sílice, silicatos, mármol, arcillas y talco. Los materiales inorgánicos en partículas pueden ser ya sea naturales o sintetizados en reactores. El material inorgánico en partículas puede ser un mineral elegido de, pero no limitado a, caolín, bentonita, alúmina, piedra caliza, bauxita, yeso, carbonato de magnesio, carbonato de calcio (ya sea molido o precipitado), perlita, dolomita, diatomita, huntita, magnesita, boehmita, palygorskita, mica, vermiculita, hidrotalcita, hectorita, haloisita, gibsita, caolinita, montmorillonita, illita, atapulgita, laponita y sepiolita; adecuadamente se puede elegir entre caolín, bentonita, alúmina, piedra caliza, bauxita, yeso, carbonato de magnesio, carbonato de calcio (ya sea molido o precipitado), perlita, dolomita, diatomita, huntita, magnesita, boehmita, sepiolita, palygorskita, mica, vermiculita, illita, hidrotalcita, hectorita, haloisita y gibsita. Otras arcillas adecuadas (por ejemplo, aluminosilicatos) incluyen aquellas que comprenden los grupos de caolinita, montmorillonita o illita de mineral de arcilla. Otros ejemplos específicos son atapulgita, laponita y sepiolita.

El material inorgánico en partículas es arcilla, por ejemplo arcilla de caolín. El material inorgánico en partículas es arcilla que ha sido modificada superficialmente con un amino-silano. La arcilla de caolín también se conoce como arcilla china o caolín hidratado, y es predominantemente caolinita mineral ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), un silicato de aluminio hidratado (o aluminosilicato).

El material inorgánico en partículas tiene adecuadamente una distribución de tamaño de partícula en la que el diámetro mediano ( $d_{50}$ ) es menor o igual a 10  $\mu\text{m}$ , según se midió determinando las velocidades de sedimentación de las partículas dispersas del material en partículas bajo prueba a través de una suspensión acuosa diluida estándar utilizando un SEDIGRAPH™, por ejemplo SEDIGRAPH™ 5100, obtenido de Micromeritics Corporation, EE.UU. Adecuadamente, el material inorgánico en partículas tiene un  $d_{50}$  menor o igual a 5  $\mu\text{m}$ . Más adecuadamente, el material inorgánico en partículas tiene un  $d_{50}$  menor o igual a 2  $\mu\text{m}$ . Aún más adecuadamente, el material inorgánico en partículas tiene un  $d_{50}$  menor o igual a 1  $\mu\text{m}$ . Al aumentar la idoneidad, el material inorgánico en partículas tiene un  $d_{50}$  menor o igual a 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4 o 0.3  $\mu\text{m}$ . El material inorgánico en partículas puede tener un  $d_{50}$  menor o igual a 0.2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menor o igual a 0.15  $\mu\text{m}$  o menor o igual a 0.12  $\mu\text{m}$  o menor o igual a 0.1  $\mu\text{m}$ .

Al menos aproximadamente el 90% de las partículas del material inorgánico en partículas en peso puede ser más pequeño que aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, al menos aproximadamente 95% o 98% son más pequeños que aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Adecuadamente, al menos aproximadamente 90% de las partículas en peso son más pequeñas que aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, al menos aproximadamente 95% o 98% son más pequeñas que aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Más adecuadamente, al menos aproximadamente 75% de las partículas en peso son más pequeñas que aproximadamente 0.25  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, al menos aproximadamente 80% u 82% son más pequeñas que aproximadamente 0.25  $\mu\text{m}$ . El material inorgánico en partículas puede tener una distribución de tamaño de partícula de (i) al menos aproximadamente 90% de las partículas en peso inferior a aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo al menos aproximadamente 95% o 98%; (ii) al menos aproximadamente 90% de las partículas en peso son menores que aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, al menos aproximadamente 95% o 98%; y (iii) al menos aproximadamente 75% de las partículas en peso son menores que aproximadamente 0.25  $\mu\text{m}$ , por ejemplo al

5 menos aproximadamente 80% u 82%; y el material inorgánico en partículas de tales distribuciones de tamaño de partícula también puede tener valores de  $d_{50}$  en el extremo más pequeño del intervalo, por ejemplo, al menos aproximadamente 98% del material inorgánico en partículas en peso es menor que aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , al menos aproximadamente 98% es menor que aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , al menos aproximadamente 82% es más pequeño que aproximadamente 0.25  $\mu\text{m}$ , y el valor  $d_{50}$  del material inorgánico en partículas es menor o igual a 0.12  $\mu\text{m}$ .

10 Para material inorgánico en partículas más finas (por ejemplo, con un  $d_{50}$  menor o igual a 2  $\mu\text{m}$ ), el material se puede derivar a través de la clasificación, incluyendo métodos tales como sedimentación por gravedad o elutriación, uso de cualquier tipo de aparato de hidrociclón o, por ejemplo, una centrífuga decantadora de tazón sólido o una centrífuga de boquilla de disco. El material inorgánico en partículas clasificado se puede deshidratar de una de las formas conocidas en la técnica, por ejemplo, filtración (incluyendo la prensa de filtro), centrifugación o evaporación. El material deshidratado clasificado puede luego secarse térmicamente (por ejemplo, mediante secado por atomización).

15 La superficie modificada indica que la superficie de la partícula inorgánica ha sido modificada (químicamente) para tener grupos funcionales reactivos entrecruzables. La superficie de las partículas puede modificarse utilizando agentes modificadores seleccionados de una amplia variedad de productos químicos, con la estructura general X --- Y --- Z, en la que X es un resto químico con una alta afinidad por la superficie de la partícula; Z es un resto químico (reactivo) con una funcionalidad deseada; e Y es un grupo químico que une X y Z entre sí. El término 'alta afinidad' se refiere a restos químicos que están ya sea unidos químicamente o fuertemente fisiosorbidos a la superficie de la partícula; adecuadamente están unidos químicamente.

20 X puede ser, por ejemplo, un grupo alcoxi-silano tal como tri-etoxisilano o trimetoxisilano, que es particularmente útil cuando las partículas tienen grupos silanol (SiOH) en su superficie. X también puede ser, por ejemplo, un grupo ácido (tal como un grupo ácido carboxílico o acrílico) que es particularmente útil cuando las partículas tienen grupos básicos en su superficie.

25 Y puede ser cualquier grupo químico que une X y Z entre sí, por ejemplo, una poliamida, un poliéster o una cadena de alquileno; más adecuadamente es una cadena de alquileno; e incluso más adecuadamente es una cadena de alquileno  $C_{2-6}$ , tal como etileno o propileno.

30 Los grupos reactivos Z se pueden seleccionar de cualquier grupo, preferiblemente diferente de Y, que se puede usar para reaccionar con un agente de entrecruzamiento para entrecruzar el material inorgánico en partículas con la superficie modificada. Ejemplos de Z son grupos epoxi, grupos carboxílicos, grupos insaturados tales como grupos acrílicos o vinílicos y, adecuadamente, grupos amina.

35 Los ejemplos adecuados de modificación de la superficie dependen de la reacción de la arcilla con aminosilanos, tal como el aminopropiltrimetoxisilano. Los grupos de silano reaccionan con la arcilla para dar grupos de amina libres unidos a la superficie de la arcilla. Existe una amplia gama de silanos, capaces de modificar superficies con la funcionalidad adecuada para su uso en una variedad de sistemas de polímeros.

40 Los grupos reactivos Z se hacen reaccionar con un agente de entrecruzamiento para formar una pared de la cápsula. Los agentes de entrecruzamiento son compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos que reaccionarán con los grupos reactivos en las partículas modificadas en la superficie. Ejemplos de agentes de entrecruzamiento que pueden usarse para reaccionar con grupos amina en una partícula de arcilla son los poliisocianatos. Los poliisocianatos proporcionan una clase bien conocida de agente de entrecruzamiento e incluyen diisocianatos (tales como diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona); isocianatos con, en promedio, más de dos grupos isocianato (como el polimetileno-polifenileno isocianato); y muchos otros, incluyendo los prepolímeros de diisocianatos, tal como sus productos de reacción con trimetilol propano y otros polioles simples vendidos como resinas Desmodur™ de Bayer.

45 Ejemplos de agentes de entrecruzamiento que pueden usarse para reaccionar con grupos epoxi; con grupos carboxílicos; o con grupos insaturados tales como grupos acrílicos o vinílicos serán familiares para el experto en la técnica.

50 En una realización, la arcilla se hace reaccionar con un agente modificador adecuado, en el intervalo de 0.1 a 30% de la molécula modificadora con base en el peso de la arcilla (adecuadamente en el intervalo de 0.1 a 20% y más adecuadamente el intervalo es de 0.1 a 10% en peso).

55 El medio acuoso adecuado para uso en el paso ii) comprende principalmente agua, por ejemplo, en peso, es más del 80% de agua; y adecuadamente más del 90% de agua. Opcionalmente, el medio acuoso también comprende solventes miscibles en agua, agentes anticongelantes o tensioactivos adicionales, aunque como se mencionó anteriormente, estos no son necesarios. Se ha encontrado que los tensioactivos pueden interferir con la formación de una emulsión de Pickering y, por lo tanto, se prefiere no incluir tensioactivos en esta etapa.

Se puede hacer una pasta adecuada para usar en el paso ii) agitando el material inorgánico en partículas en el medio acuoso usando un agitador mecánico (por ejemplo, un Rotor/estator, Ystral™ o Ultra Turrax™) o mediante

agitación ultrasónica. Adecuadamente, la pasta se agita hasta que se le añade la solución y se lleva a cabo el paso de dispersión.

En el paso iii), la solución puede dispersarse en la pasta por medios convencionales tales como dispersores ultrasónicos o, adecuadamente, dispersadores mecánicos de alta velocidad tales como un mezclador de Rotor/estator, Ystral™ o Ultra Turrax™. El proceso de dispersión se lleva a cabo durante un período de entre 30 segundos y 20 minutos.

El paso de dispersión iii) da como resultado una dispersión de la solución en la pasta que se estabiliza como una emulsión de Pickering por el material inorgánico en partículas modificado en la superficie. Esta emulsión comprende gotas de la solución que están rodeadas y estabilizadas por las partículas del material inorgánico. El agente de entrecruzamiento en la solución reacciona con los grupos funcionales reactivos en el material inorgánico en partículas para formar una pared de microcápsula entrecruzada. Esta reacción se puede llevar a cabo simplemente permitiendo que la dispersión permanezca a temperatura ambiente. Alternativamente, la dispersión puede ser calentada. La cantidad de tiempo y la temperatura óptima pueden establecerse por experimentación de rutina. Típicamente, cuando el material inorgánico en partículas se modifica superficialmente para tener grupos amino en su superficie y el agente de entrecruzamiento es un poliisocianato, agitar la dispersión a una temperatura de entre 15 y 25°C durante una hora es suficiente para completar la reacción.

La proporción en peso de partícula inorgánica a fase de solución será de 1:0.1 a 1:40; adecuadamente de 1:1 a 1:20.

El agente de entrecruzamiento se puede usar a una rata de 0.1 a 30% p/p de la fase oleosa, más adecuadamente de 0.5 a 20% y lo más adecuadamente de 1 a 10%.

La reacción se puede controlar mediante pH, temperatura, adición de un electrolito o mediante el uso de un catalizador.

El proceso da como resultado una dispersión de microcápsulas en un medio acuoso. Estas microcápsulas pueden modificarse adicionalmente mediante la adición al medio acuoso de un material que reaccionará adicionalmente con cualquier agente de entrecruzamiento restante. Por ejemplo, cuando el agente de entrecruzamiento es un poliisocianato, se puede agregar una poliamina tal como dietilentriamina. Esto provoca un mayor entrecruzamiento y formación de polímeros en la pared de la microcápsula y se puede usar para modificar la durabilidad de las cápsulas o la permeabilidad de las paredes de la cápsula para dar, por ejemplo, un tiempo de liberación más prolongado bajo condiciones dadas.

Las microcápsulas se pueden aislar mediante secado, por ejemplo, secado por atomización, para formar un polvo o se pueden usar como la dispersión en el medio acuoso. Cuando las microcápsulas se aíslan, se pueden usar secas o se pueden volver a dispersar en agua antes de usarlas.

Las microcápsulas fabricadas de acuerdo con este proceso son nuevas. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una microcápsula que comprende un material encapsulado rodeado por una pared, caracterizada porque la pared comprende un material inorgánico en partículas que ha sido modificado en su superficie y entrecruzado.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. El material inorgánico en partículas utilizado en los Ejemplos es un caolín ultrafino tabular (también llamado "bloque", forma plana o similar a una placa), que tiene un d50 de 0.12µm y una distribución de tamaño de partícula con al menos 98% de las partículas en peso menor de 1µm y al menos 82% más pequeño que 0.25µm.

En estos ejemplos, D[4,3] es el diámetro promedio en volumen de las partículas, cápsulas o gotas relevantes obtenidas por dispersión de luz láser de una muestra diluida en un Malvern Mastersizer™ 2000.

**Ejemplo 1**

Este ejemplo ilustra la preparación de una dispersión de arcilla modificada en la superficie. Las partículas de arcilla (caolín tabular ultrafino de origen estadounidense, obtenido de Imerys) se modificaron en la superficie mediante la adición de 1.6% en peso de aminopropiltriétoxosilano. Las partículas modificadas en la superficie luego se agregaron a agua y se dispersaron con una Sonda Ultrasónica (Sonics and Materials, Vibra Cell™, con microtip -en lo sucesivo, referido como una "Sonda Ultrasónica") operada bajo las siguientes condiciones: 50% de Ciclo de Trabajo; Control de Salida 4; durante 6 minutos. La composición se da en la Tabla 1.

Tabla 1

Ingrediente	Concentración (% p/p)
arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina)	5

Agua	95
Total	100

Resultados: Tamaño de la dispersión de arcilla:  $D [4,3] = 4.4 \mu\text{m}$ .

La Figura 1 es una imagen de microscopio de luz de la dispersión de arcilla del Ejemplo 1.

### Ejemplo 2

5 Este ejemplo ilustra la preparación de una emulsión de Pickering simple.

Inicialmente, Solvesso™ 200ND (aceite aromático de Exxon) se dispersó gota a gota en la fase continua de una dispersión de caolín modificada preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ (tipo X1020) con una cabeza T10 de dos puntas (denominado en lo sucesivo como un mezclador de alto cizallamiento Ystral™) operado a aproximadamente 5000 rpm. Las concentraciones de los ingredientes utilizados se dan en la Tabla 2.

10

La mezcla posterior de alto cizallamiento por el mezclador de alto rendimiento Ystral™ operado a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos produjo una emulsión aceite en agua [O/W] de Pickering.

Tabla 2

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua [del Ejemplo 1]	85.7
Solvesso™ 200ND	14.3
Total	100

15 Resultados: Tamaño de las gotas de emulsión:  $D [4,3] = 13 \mu\text{m}$ .

La Figura 2 es una imagen de microscopio de luz de la emulsión de Pickering del Ejemplo 2.

La Figura 2a es una imagen de microscopio de luz que muestra que las gotas de emulsión se colapsan al secarse al aire en un portaobjetos de vidrio; la emulsión se ha roto.

La Figura 2b muestra que la adición de 5% en peso de Synperonic™ NP8 a la emulsión de Pickering hace que la emulsión se rompa después de 4 días, como se muestra por microscopía de luz.

20

### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsula de una sola capa.

Se preparó una solución de 5% p/p de Suprasec™ 5025 (polimetilen polifenileno isocianato; PMPI) en Solvesso™ 200ND. Mientras tanto, se agregó agua extra a una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 y luego a esta dispersión, la solución Solvesso™ 200ND más Suprasec™ 5025 se añadió gota a gota con la mezcla de un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ operado a aproximadamente 5000 rpm. Las concentraciones de los ingredientes utilizados se dan en la Tabla 3.

25

Posteriormente, se preparó una emulsión de aceite en agua [O/W], por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos, que luego se convirtió en un sistema de microcápsulas puesto que tuvo lugar una reacción de entrecruzamiento.

30

Tabla 3

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso™ 200ND	38
Suprasec™ 5025	2
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua	50

Agua	10
Total	100

Resultados: Tamaño de las microcápsulas:  $D [4,3] = 20 \mu\text{m}$ .

La Figura 3 es una imagen de microscopio de luz de las microcápsulas del Ejemplo 3. Después de envejecer durante al menos 1 día, las microcápsulas no colapsaron al secarse en un portaobjetos de microscopio de vidrio [véase imagen de microscopio de luz, Figura 3a, que muestra una dispersión de microcápsulas estable] que demuestra que la pared tenía una resistencia mecánica aumentada en comparación con la emulsión simple del Ejemplo 2. La adición de 5% p/p de Synperonic™ NP8 no causó que la emulsión se rompiera después de un período de 1 semana [véase imagen de microscopio de luz, Figura 3b, tomada después de la adición de Synperonic™ NP8 y que muestra una dispersión de cápsula ininterrumpida] que demuestra que el entrecruzamiento ancla la arcilla modificada en la superficie en la interfaz de tal manera que no es desplazada por el tensioactivo. Las emulsiones de Pickering generalmente son incompatibles con los tensioactivos (como se muestra en la Figura 2b); el entrecruzamiento de las partículas permite su uso con tensioactivos.

**Ejemplo 4**

Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsulas de dos capas. Se dispersó Bayhydur™ 3100 [poliisocianato con base en hexametileno diisocianato modificado con una cadena de poliéter para dispersabilidad en agua (de Bayer)] en agua agitando y luego la solución Bayhydur™ 3100 resultante se añadió gota a gota a una suspensión de cápsula de una sola capa preparada de acuerdo con el Ejemplo 3 con la mezcla de un mezclador de alto rendimiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm en toda la adición gota a gota.

La suspensión de cápsula resultante se mezcló después con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. La composición se da en la Tabla 4.

Tabla 4

Ingrediente	Concentración (% p/p)
38% de Solvesso™ 200ND O/W EW con 2% de Suprasec™ 5025 (del Ejemplo 3)	80
Bayhydur™ 3100	2
Agua	18
Total	100

Resultado: las cápsulas permanecieron intactas durante el secado y el examen en un Microscopio Electrónico de Barrido, véase la Figura 4, que muestra que tenían una buena resistencia mecánica. El Bayhydur™ 3100 puede verse como esferas unidas al exterior de las paredes de la cápsula. Las cápsulas fueron lo suficientemente fuertes para que sobrevivieran a la mezcla de alto cizallamiento a 20000 rpm durante 2 minutos con un mezclador de alto rendimiento Ystral™.

**Ejemplo 5**

Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsula de una sola capa con dietilentriamina; es similar al Ejemplo 3 pero tiene un segundo agente de entrecruzamiento. Se preparó una solución 25% p/p de dietilentriamina (DETA) en agua y luego esta solución de DETA acuosa se añadió gota a gota a una suspensión de cápsula de una sola capa preparada de acuerdo con el Ejemplo 3 con la mezcla de un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm. Esta suspensión de cápsula se mezcló luego por el Mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. La composición se da en la Tabla 5.

Tabla 5

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Dispersión 38% de Solvesso™ 200ND O/W con 2% de Suprasec™ 5025 (Ejemplo 3)	94.7
Solución acuosa de dietilentriamina al 25% p/p	5.3
Total	100

Resultado: Tamaño de cápsulas:  $D[4,3] = 21\mu\text{m}$ .

La Figura 5 es una imagen de microscopio de luz de las cápsulas del Ejemplo 5.

Las cápsulas permanecieron intactas durante el secado en un portaobjetos de microscopio de vidrio o secado más examen en un microscopio electrónico de barrido [SEM], demostrando que tienen una buena resistencia mecánica. El hecho de que no haya colapso de la cápsula bajo condiciones SEM demuestra que la presencia del segundo agente de entrecruzamiento ha mejorado la resistencia mecánica de las cápsulas en comparación con las del Ejemplo 3. Las cápsulas eran lo suficientemente fuertes para que sobrevivieran a la mezcla de alto cizallamiento a 20000 rpm durante 2 minutos con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™.

La Figura 5a es una imagen de microscopio de luz que muestra una dispersión estable de microcápsulas (Ejemplo 5) sobre el secado en un portaobjetos de microscopio de vidrio en el aire.

La Figura 5b es una imagen de microscopio de luz que muestra una dispersión de cápsula ininterrumpida (Ejemplo 5) después de la adición de Synperonic™ NP8.

**Ejemplo 6**

Este ejemplo compara la tasa de liberación de emulsiones de Pickering no entrecruzadas y entrecruzadas, en comparación con una emulsión estabilizada con polímeros.

**Ejemplo 6a**

Este ejemplo ilustra la preparación de una emulsión de Pickering simple.

Se disperso una solución al 50% en peso de dimetilftalato en Solvesso™200ND gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm a través de la adición gota a gota y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. La composición se da en la Tabla 6a.

Tabla 6a

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso™ 200ND	20
Dimetilftalato	20
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua	50
Agua	10
Total	100

Resultado: Tamaño de las gotas:  $D [4,3] = 43\mu\text{m}$ .

La Figura 6a es una imagen de microscopio de luz del Ejemplo 6a.

**Ejemplo 6b**

Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsula de una sola capa con dietilentriamina que contiene dimetilftalato preparada por un proceso Ultrasónico. Se dispersó una solución 10% p/p de Suprasec™ 5025, 45% p/p de dimetil ftalato y 45% p/p de Solvesso™200ND gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, bajo agitación con una sonda ultrasónica;

y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con la Sonda Ultrasónica durante 2 minutos, bajo las siguientes condiciones: 50% de Ciclo de trabajo, Control de salida 4. A esta emulsión, se agregó una solución 25% p/p de dietilentriamina bajo mezcla con la Sonda Ultrasónica. La composición completa se da en la tabla 6b.

Tabla 6b

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso™ 200ND	17.1
Dimetilftalato	17.1

Suprasec™ 5025	3.8
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua	47.4
Agua	9.5
Solución acuosa de dietilentriamina al 25% p/p	5.1
Total	100

Resultado: Tamaño de las cápsulas:  $D [4,3] = 146 \mu\text{m}$ . (Este tamaño es muy grande, la razón es que, como se ve en la Figura 6b, las cápsulas se pegan). La Figura 6b es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del Ejemplo 6b.

5 **Ejemplo 6c**

Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de la cápsula de una sola capa con dietilentriamina que contiene dimetilftalato, preparada con el proceso Ystral™ de alto cizallamiento (o Ultra Turrax™) del ejemplo 2.

Se dispersó una solución 10% p/p de Suprasec™ 5025, 45% p/p de dimetilftalato y 45% p/p de Solvesso™200ND gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm; y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. Una solución 25% p/p de dietilentriamina luego se añadió a la emulsión bajo mezclado con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el Mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. La composición completa es idéntica a la dada en la Tabla 6b; la diferencia entre el Ejemplo 6b y el Ejemplo 6c se encuentra en los procesos de preparación; procesos ultrasónicos y Ystral respectivamente.

Resultado: Tamaño de cápsulas:  $D[4,3] = 33\mu\text{m}$ .

La Figura 6c es una Imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del Ejemplo 6c.

20 **Ejemplo 6d**

Este ejemplo ilustra la preparación de una emulsión Mowiol™ 4-88.

Se disperso una solución 50% en peso de dimetil ftalato en Solvesso™ 200ND gota a gota en una solución 2% p/p de Mowiol™ 4-88 (poli (vinil acetato) hidrolizado al 88%, MW ca. 28,000 Dalton), bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™. Luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™, la velocidad del cual se ajustó para producir un tamaño de gota de aproximadamente  $20\mu\text{m}$ . La composición completa se da en la tabla 6d.

Tabla 6d

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso™ 200ND	20
Dimetilftalato	20
Solución acuosa de Mowiol™ 4-88 al 2%	60
Total	100

Resultado: Tamaño de las gotas:  $D [4,3] = 17\mu\text{m}$ .

30 La Figura 6d es una imagen de microscopio de luz del Ejemplo 6d.

**Ejemplo 6e**

Este ejemplo proporciona datos de la rata de liberación para formulaciones preparadas de acuerdo con los Ejemplos 6a a 6d.

35 Aproximadamente 1 a 1.5 g de cada una de las cuatro formulaciones descritas en los Ejemplos 6a-6d se diluyeron con un factor de 10 en agua. Cada una de estas soluciones se colocó en un tubo de diálisis y se selló. Cada tubo de diálisis se colocó en aproximadamente 100 ml de agua y luego se dejó en rodillos en una habitación con temperatura

controlada [temperatura de 20 (+/- 2)°C]. A intervalos adecuados, la absorbancia de UV de la fase acuosa se midió a 276nm con un espectrofotómetro Perkin Elmer™ UV. Este proceso permitió que la liberación de dimetilftalato [DMP] en el agua se siguiera con el tiempo. Las curvas de liberación que se muestran a continuación en la Figura 6e muestran que se observó una liberación rápida de dimetil ftalato de la emulsión estabilizada de PVA (Ejemplo 6d) y de la emulsión estabilizada de arcilla sin reaccionar (Ejemplo 6a). La rata de liberación se redujo en gran medida cuando la arcilla había reaccionado con Suprasec™ 5025 (Ejemplo 6b) o con dietilentriamina (Ejemplo 6c).

**Ejemplo 7**

Este ejemplo ilustra la preparación de una pasta de arcilla modificada superficialmente predispersada. 30 g de partículas de arcilla modificadas en la superficie (como se describe en el Ejemplo 1) se desaglomeraron (con un molino J&K) durante 30 segundos antes de la adición de un peso igual de agua. La pasta se homogeneizó utilizando una unidad de dispersión Flack-Tek durante 30 segundos. La pasta se diluyó posteriormente con agua hasta la concentración deseada del 50% en peso para uso en los siguientes Ejemplos.

**Ejemplo 8**

Los Ejemplos 8, 9 y 10 ilustran la preparación de una suspensión de cápsulas de una sola capa que contiene un pesticida, lambda-cihalotrina disuelta en Solvesso 200ND preparada con el proceso Ystral™ de alto cizallamiento. Una solución de Suprasec™5025, lambda-cihalotrina y Solvesso™ 200ND se dispersó gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 7, bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 2000 rpm; y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 2000 rpm durante 1 minuto. Una solución 25% p/p de dietilentriamina luego se añadió a la emulsión bajo mezclado con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. Esta emulsión formó una dispersión de cápsula de una sola capa. La composición completa se da en la tabla 7.

Tabla 7

Ingrediente	
Solvesso™ 200ND	18
Lambda cihalotrina	18
Suprasec™ 5025	4
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua preparada por una solución de pasta de arcilla al 50% del ejemplo 7 en agua.	50
Agua	10

**Ejemplo 9**

El Ejemplo 9 es un ejemplo de un producto en cápsula que contiene tanto una partícula de arcilla unida entrecruzada como una capa extra de unión de poliurea. Se preparó tomando la emulsión del Ejemplo 8 y tratándola con dietilentriamina (agente de entrecruzamiento) en las cantidades indicadas en la Tabla 8 y mezclando bajo cizallamiento bajo para homogeneizar el producto.

Tabla 8

Ingrediente	Concentración/g
Dietilentriamina [Solución acuosa al 25% p/p]	5
Producto del ejemplo 8	100

**Ejemplo 10**

El Ejemplo 10 es un ejemplo de un producto en cápsula que contiene tanto una partícula de arcilla unida entrecruzada como una capa de unión de poliuretano extra. Se preparó tomando la emulsión del Ejemplo 8 y tratándola con glicerol (agente de entrecruzamiento) y DABCO (catalizador) en las cantidades dadas en la Tabla 9 y mezclando bajo cizallamiento bajo para homogeneizar el producto.

Tabla 9

Ingrediente	Concentración / g
Glicerol	1
DABCO [solución al 20% en agua]	0.5
Producto del ejemplo 8	50

DABCO es (+ -) - (E)-1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona.

5 Los Ejemplos 8, 9 y 10 proporcionaron inmediatamente dispersiones fluidas que no cambiaron en reposo durante la noche. Se realizó un entrecruzamiento adicional calentando las muestras a 50°C durante 2 horas, pero las características físicas de los productos no cambiaron. Para probar la compatibilidad de estos productos con otros componentes añadidos, se preparó una emulsión de aceite en agua de un aceite isoparafínico (Isopar™ M). Isopar M se dispersó gota a gota en una solución 5% p/p de Gohsenol™ GL05 (88% poli(vinil acetato)hidrolizado), bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™. Luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™, la velocidad del cual se ajustó para producir un tamaño de gota de aproximadamente 10µm. La composición completa se da en la tabla 10.

Tabla 10

Ingrediente	Concentración / g
Isopar M	32
Solución acuosa al 5% Gohsenol™ GL05	50

15 Los volúmenes iguales de las muestras de cada uno de los Ejemplos 8, 9 y 10 se mezclaron cada uno independientemente con un volumen igual de la emulsión Isopar M. Todas las muestras permanecieron fluidas inmediatamente y después de reposo durante 24 horas, lo que demuestra la compatibilidad de los productos de la invención con una emulsión de aceite en agua agregada.

#### Ejemplo 11

20 Este Ejemplo proporciona datos sobre la mejora observada en la fotoestabilidad de lambda-cihalotrina cuando se atrapa dentro de las cápsulas de Pickering.

#### Ejemplo 11a

25 Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsula de una sola capa con dietilentriamina que contiene lambda cihalotrina preparada con un proceso Ystral™ de alto cizallamiento. Se disperso una solución 10% p/p de Suprasec™ 5025, 47.5% p/p de lambda cihalotrina y 47.5% p/p de Solvesso™200ND gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 7, bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm; y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. Esta emulsión formó una cápsula de dispersión de una sola capa. Una solución 25% p/p de dietilentriamina (DETA) se preparo en agua y luego esta solución de DETA acuosa se añadió gota a gota a la suspensión de cápsulas de una sola capa con la mezcla de un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm. Esta suspensión de cápsula se mezcló luego por el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. La composición completa se da en la tabla 11.

Tabla 11

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso™ 200ND	17
Lambda cihalotrina	17
Suprasec™ 5025	3.8
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua (del ejemplo 7)	47.4

Agua	9.5
Solución acuosa de dietilentriamina al 25% p/p	5.3
Total	100

Resultado: Tamaño:  $D[4, 3] = 31.7\mu\text{m}$ .

La Figura 7 es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del Ejemplo 11a.

### Ejemplo 11b

- 5 Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsula de una sola capa con dietilentriamina que contiene lambda cihalotrina preparada por el proceso Ultrasónico. Se disperso una solución 10% de p/p Suprasec™ 5025, 45% p/p de lambda cihalotrina y 45% p/p de Solvesso™200ND gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 7, bajo agitación con una sonda ultrasónica; y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con la Sonda Ultrasónica durante 2 minutos; bajo las siguientes condiciones: 50% de Ciclo de trabajo, Control de Salida 4. Esta emulsión formó una dispersión de cápsula de una sola capa. A esta suspensión de cápsulas, se añadió una solución 25% p/p de dietilentriamina mezclando con la Sonda Ultrasónica. La composición completa se da a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso™ 200ND	17
Lambda cihalotrina	17
Suprasec™ 5025	3.8
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua (del ejemplo 7)	47.4
Agua	9.5
Solución acuosa de dietilentriamina al 25% p/p	5.3
Total	100

- 15 La Figura 8 es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido del Ejemplo 11b.

Resultado: Tamaño de las cápsulas:  $D [4,3] = 171 \mu\text{m}$  (esto es grande debido a la agregación de las cápsulas en el instrumento, la micrografía electrónica muestra que el tamaño de la cápsula es más pequeño).

### Ejemplo 11c

- 20 Las cápsulas de acuerdo con los Ejemplos 11a y 11b se evaluaron cada una frente a las cápsulas disponibles comercialmente [Karate Zeon™] en un estudio comparativo para determinar el grado de protección proporcionado por cada una de las cápsulas a lambda-cihalotrina frente a fotodegradación u.v.

- 25 Para cada tipo de cápsula, las muestras de microcápsulas se extendieron en portaobjetos de vidrio y se expusieron a una lámpara de xenón (simulando la luz solar) durante hasta tres días. Usando técnicas estándar, las microcápsulas se analizaron para determinar la cantidad de lambda-cihalotrina presente en las formulaciones al inicio de la exposición a la luz ultravioleta y la cantidad restante en varios periodos de tiempo durante los tres días de exposición.

Los resultados se muestran en la Figura 9. Las cápsulas de la presente invención proporcionan claramente una mejor protección de u.v. a lambda-cihalotrina que el producto comercial actual.

### Ejemplo 12

- 30 Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsula de una sola capa con dietilentriamina que contiene dimetil ftalato (que es un ejemplo de una molécula orgánica volátil) preparada con el proceso Ystral™ de alto cizallamiento. Se disperso una solución 10% p/p de Suprasec™ 5025, 47.5% p/p de dimetil ftalato y 47.5% p/p de Solvesso™200ND gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 7, bajo mezcla de alto cizallamiento con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm; y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto
- 35

cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. Esta emulsión formó una cápsula de dispersión de una sola capa. La composición se da en la Tabla 13.

Tabla 13

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso 200ND	18
Dimetilftalato	18
Suprasec 5025	4
Dispersión de arcilla al 5% en agua (del ejemplo 7)	50
Agua	10
Total	100

5 Una solución al 25% p/p de dietilentriamina (DETA) se preparó en agua y luego se agregaron cantidades variables de esta solución gota a gota a la suspensión de cápsulas de una sola capa con la mezcla de un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm para dar un intervalo de concentraciones de DETA (0-1.3% en peso) en las dispersiones finales. Cada suspensión de cápsula se mezcló luego con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. La composición completa se da en la tabla 14.

Tabla 14

Cantidad de DETA	0%	0.25%	0.5%	1%	1.3%
	Concentración % p/p				
36% (Solvesso 200ND/ dimetilftalato) O/W EW con 4% Suprasec 5025	100	99.01	98	96.01	94.7
Solución acuosa de dietilentriamina al 25% p/p	0	0.99	2	3.99	5.3
Total	100	100	100	100	100
Tamaño: D[4, 3] (µm)	21	37	40	33	30

15 Aproximadamente 1 a 1.5 g de cada una de estas formulaciones de cápsulas se diluyeron con un factor de 10 en agua. Cada una de estas diluciones se colocó en un tubo de diálisis y se selló. Cada tubo de diálisis se colocó en aproximadamente 100 ml de agua y luego se dejó en rodillos en una habitación con temperatura controlada [temperatura de 20 (+/- 2)°C]. A intervalos adecuados, la absorbancia de UV de la fase acuosa se midió a 276 nm con un espectrofotómetro UV de Perkin Elmer™. Este proceso permitió que la liberación de dimetilftalato [DMP] en el agua se siguiera con el tiempo; véase la Figura 10, que muestra que el aumento de la carga de DETA disminuye la rata de liberación de DMP de las cápsulas, lo que muestra que la rata de liberación se controla fácilmente mediante la carga de DETA utilizada en la formulación.

**Ejemplo 13**

25 Este ejemplo ilustra la preparación de una suspensión de cápsula de una sola capa con dietilentriamina que contiene mefenoxam preparada con el proceso Ystral™ de alto cizallamiento. Se encontró que la dispersión de cápsula muestra buenas propiedades de redispersión después de secar hasta un depósito seco. Se disperso una solución 5% p/p de Suprasec™ 5025, 47.5% p/p de mefenoxam y 47.5% p/p de Solvesso™200ND gota a gota en una dispersión de caolín modificada en la superficie preparada de acuerdo con el Ejemplo 7, bajo alto cizallamiento mezclando con un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm; y luego se preparó una emulsión O/W por alto cizallamiento mezclando con el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. Esta emulsión formó una cápsula de dispersión de una sola capa. Se preparó una solución 25% p/p de dietilentriamina (DETA) en agua y luego esta solución de DETA acuosa se añadió gota a gota a la suspensión de cápsulas de una sola capa con mezcla de un mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 5000 rpm. Esta suspensión de cápsula se mezcló luego por el mezclador de alto cizallamiento Ystral™ a aproximadamente 20000 rpm durante 2 minutos. La composición completa se da en la tabla 15.

Tabla 15

Ingrediente	Concentración (% p/p)
Solvesso™ 200ND	18
Mefenoxam	18
Suprasec™ 5025	1.9
Dispersión 5% p/p de arcilla (modificada con amino-silano, caolín tabular ultrafina) en agua	47.4
Agua	9.5
Solución acuosa de dietilentriamina al 25% p/p	5.2
Total	100

Resultado: Tamaño de cápsulas:  $D[4,3] = 13.7\mu\text{m}$ .

5 Esta formulación proporcionó cápsulas que eran estables al secarse, y las cápsulas en la dispersión acuosa se mantuvieron estables durante un período de 9 meses a temperatura ambiente. Se dejó secar una muestra de esta dispersión en una bandeja de plástico en una campana extractora de humos durante 3 días, después de lo cual se encontró que se redispersa fácilmente en agua con agitación suave. La Figura 11 muestra las cápsulas en su dispersión original y la Figura 12 las muestra en la dispersión formada a partir de la redispersión después del secado. Las cápsulas parecían haber perdido algo del Solvesso™ 200ND más volátil a través de la evaporación, pero las cápsulas permanecieron esencialmente intactas y mostraron una redispersión fácil.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para hacer microcápsulas que comprende;
  - i) formar una solución de un agente de entrecruzamiento en un líquido;
  - ii) formar una pasta de un material inorgánico en partículas modificado en la superficie en un medio acuoso; y
- 5    iii) dispersar la solución del paso i) en la pasta del paso ii) y hacer o permitir que el agente de entrecruzamiento reaccione con el material inorgánico en partículas modificado en la superficie para formar una pared de microcápsulas entrecruzadas;
 

en el que el material inorgánico en partículas modificado en la superficie es arcilla que ha sido modificada en la superficie con un amino-silano.
- 10   2. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, en el que el líquido tiene una solubilidad en agua a 20°C de menos de 10 g/l.
3. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1 o 2, en el que el líquido comprende un material activo que es un producto agroquímico.
4. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 3, en el que el producto agroquímico es lambda-cihalotrina.
- 15   5. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material inorgánico en partículas comprende un compuesto oxi de al menos uno de calcio, magnesio, aluminio y silicio.
6. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material inorgánico en partículas tiene un diámetro medio (d50) menor o igual a 10 µm.
- 20   7. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el amino-silano tiene una estructura química X---Y---Z, en la que X es un resto químico con una alta afinidad por la superficie de la partícula; Z es un resto químico reactivo; e Y es un grupo químico que une X y Z entre sí.
8. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 7, en el que X es un grupo alcoxisilano.
9. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 7 u 8, en el que Z es un grupo amina.
- 25   10. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de entrecruzamiento es un polilisocianato.
11. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la pared de la microcápsula entrecruzada se modifica mediante la adición de una molécula de entrecruzamiento adicional.
- 30   12. Una dispersión acuosa de una microcápsula en la que dicha microcápsula tiene una pared inorgánica de material en partículas entrecruzada en la que la pared inorgánica de material en partículas entrecruzada se forma a partir de un material inorgánico en partículas modificado en la superficie en la que el material inorgánico en partículas modificado superficialmente es arcilla que ha sido modificada superficialmente con un amino-silano.
13. Una dispersión como se reivindicó en la reivindicación 12, en la que la microcápsula contiene un producto agroquímico encapsulado dentro del núcleo de la microcápsula.
- 35   14. Uso de una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 para proteger el material encapsulado del ambiente externo.
15. Uso no terapéutico de una dispersión de acuerdo con la reivindicación 13 para controlar o combatir plagas.

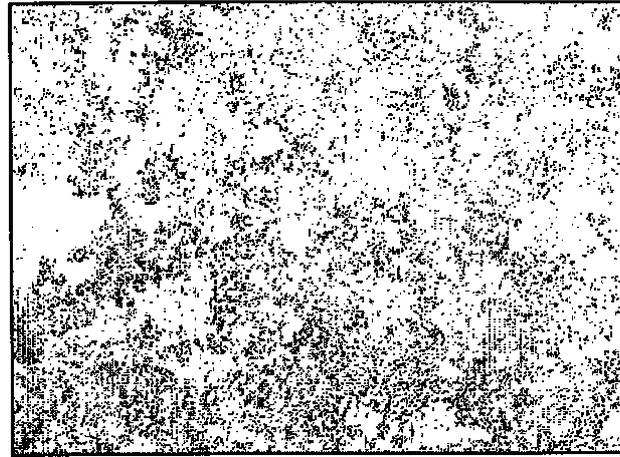


FIG. 1

20 $\mu$ m

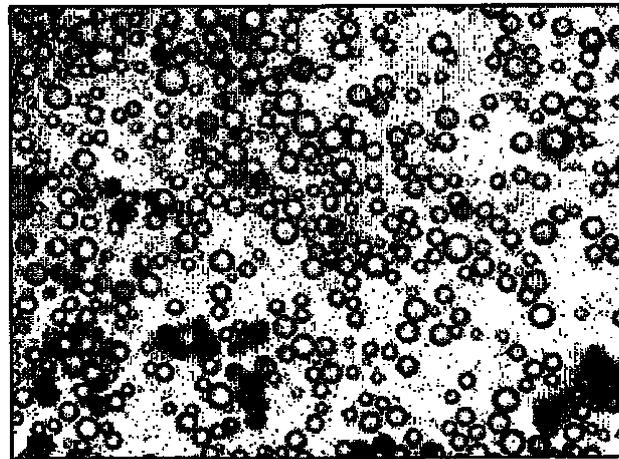


FIG. 2

50 $\mu$ m

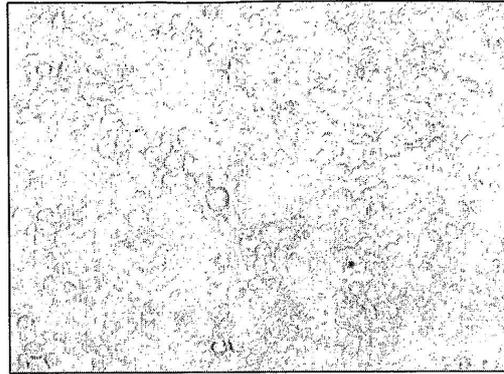


FIG. 2a

100µm

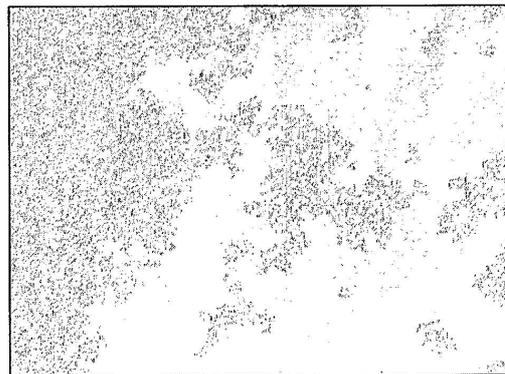


FIG. 2b

20µm

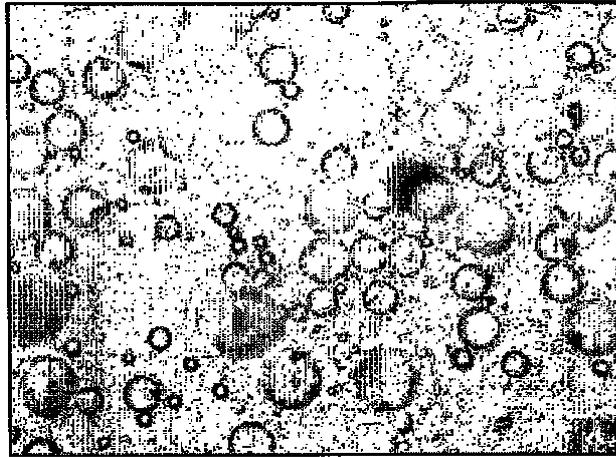


FIG. 3

20 $\mu$ m

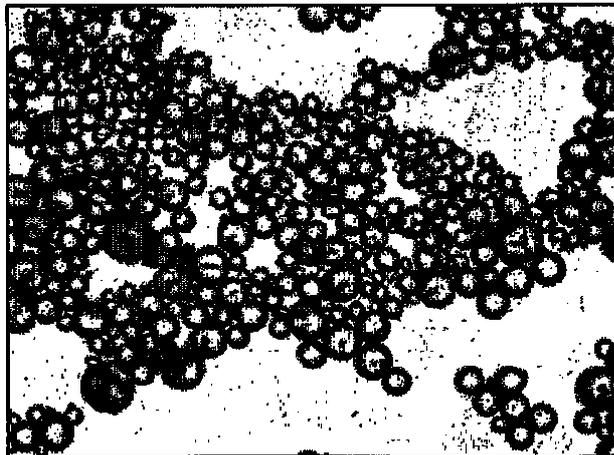


FIG. 3a

50 $\mu$ m

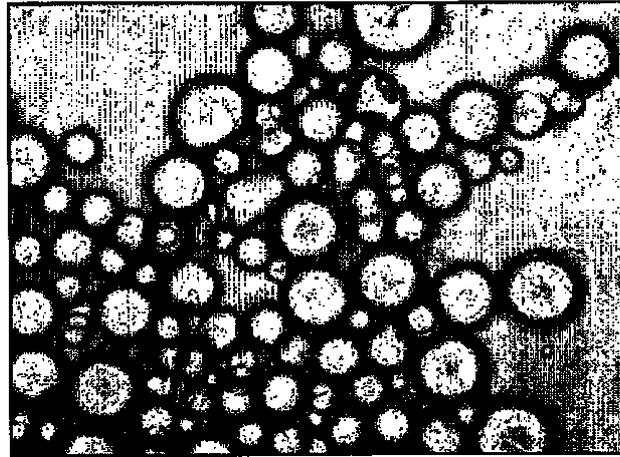


FIG. 3b

20 $\mu$ m

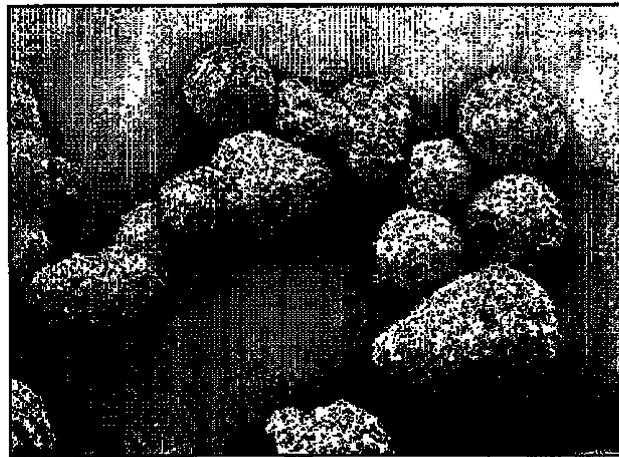


FIG. 4

20 $\mu$ m

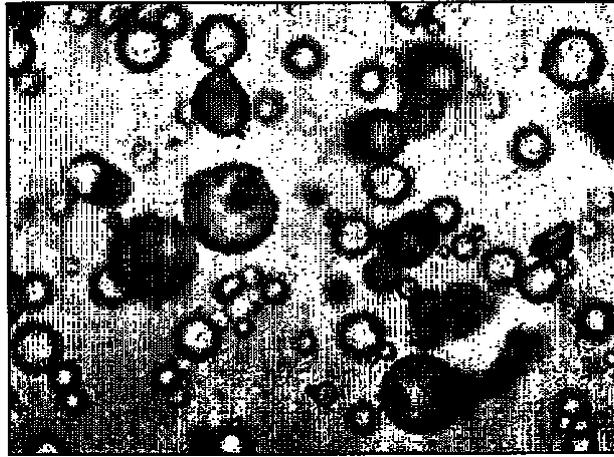


FIG. 5

20 $\mu$ m

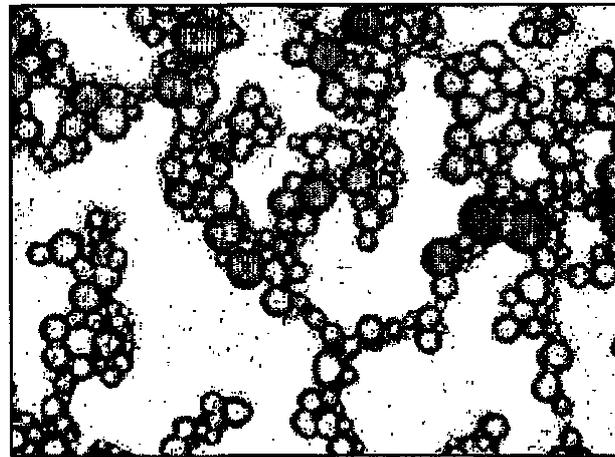


FIG. 5a

50 $\mu$ m

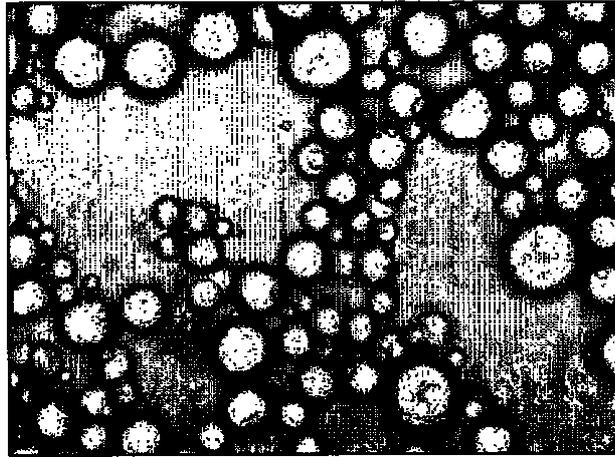


FIG. 5b

20 $\mu$ m

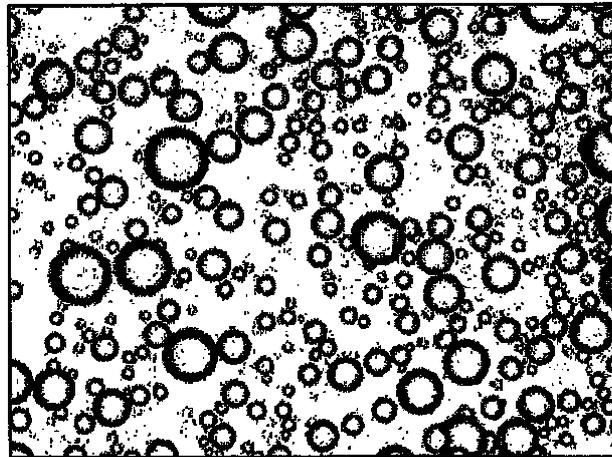
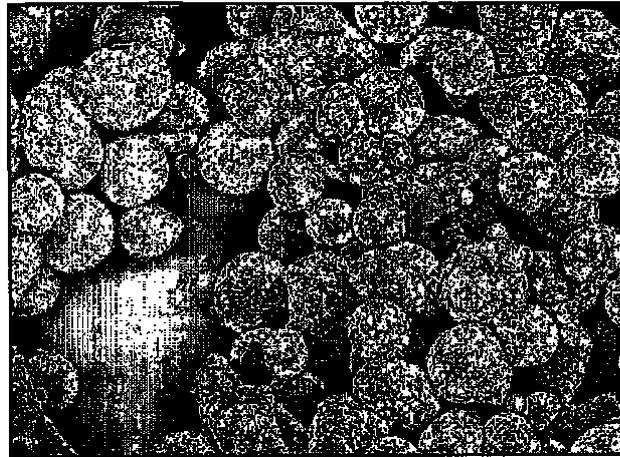


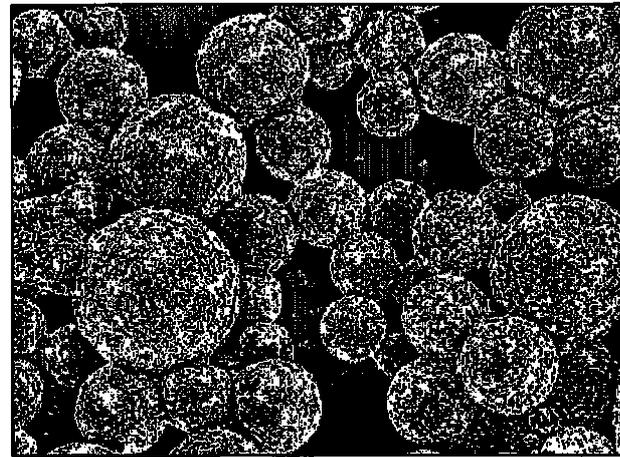
FIG. 6a

100 $\mu$ m



**FIG. 6b**

20 $\mu$ m



**FIG. 6c**

20 $\mu$ m

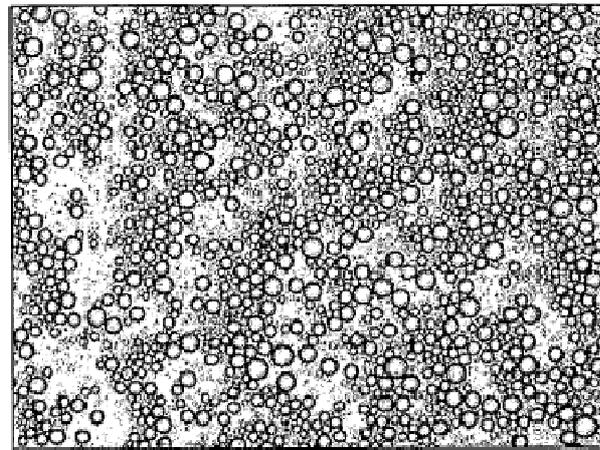


FIG. 6d

100 $\mu$ m

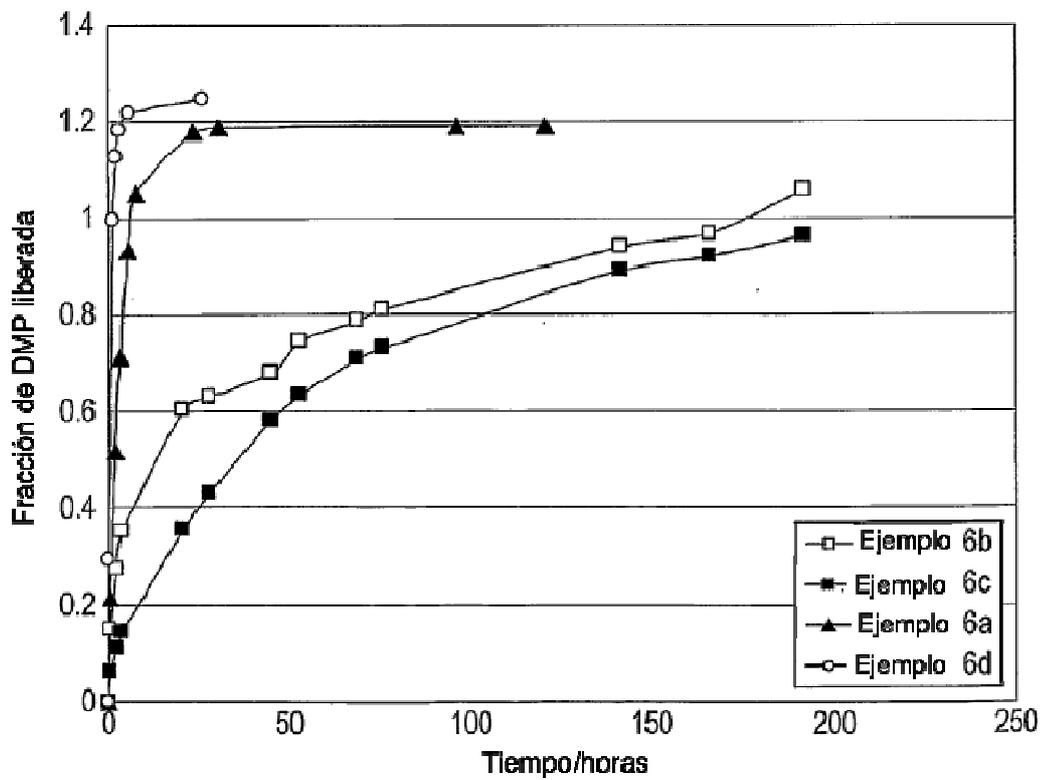
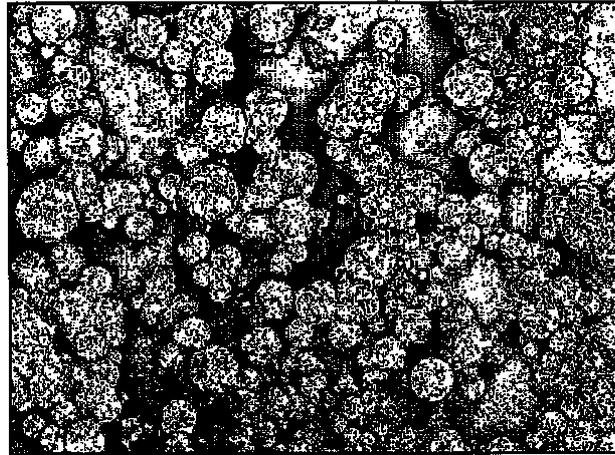
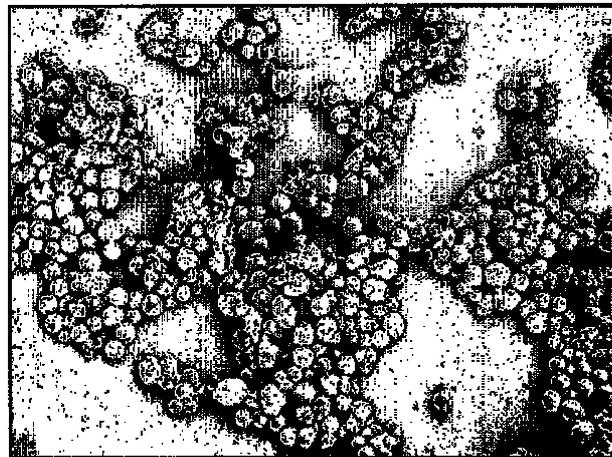


FIG. 6e



**FIG. 7**

100μm



**FIG. 8**

100μm

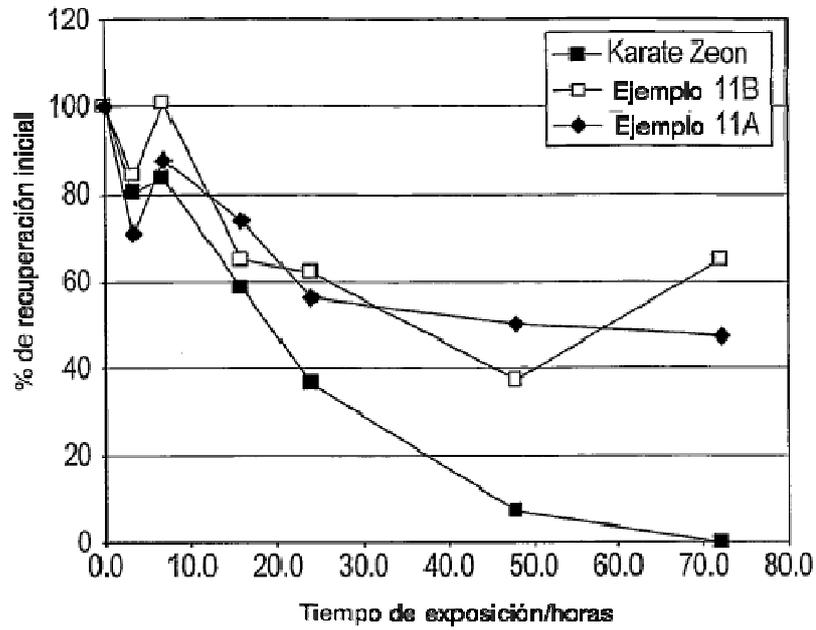


FIG. 9

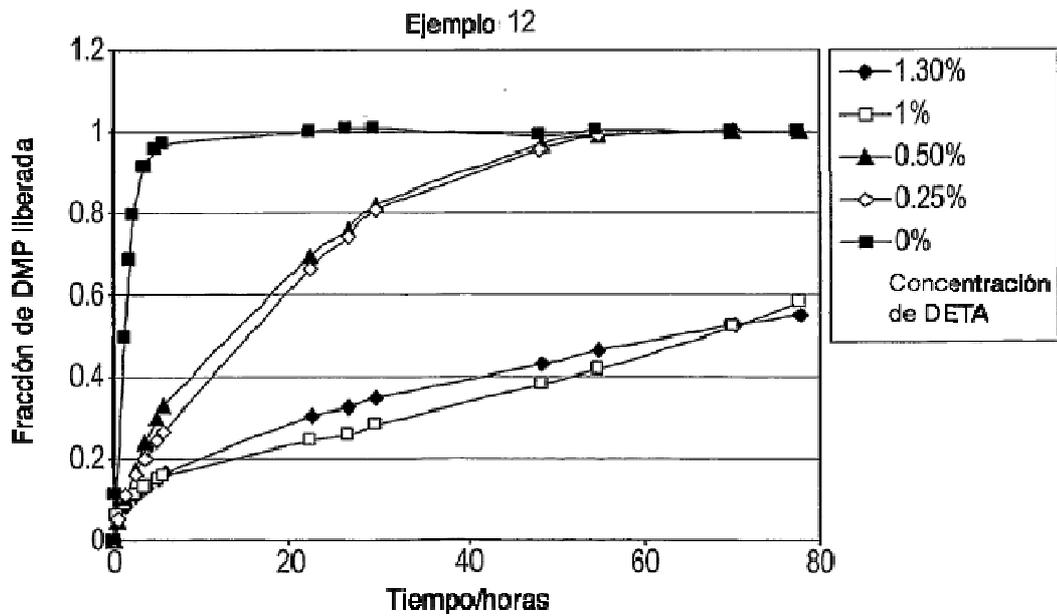


FIG. 10

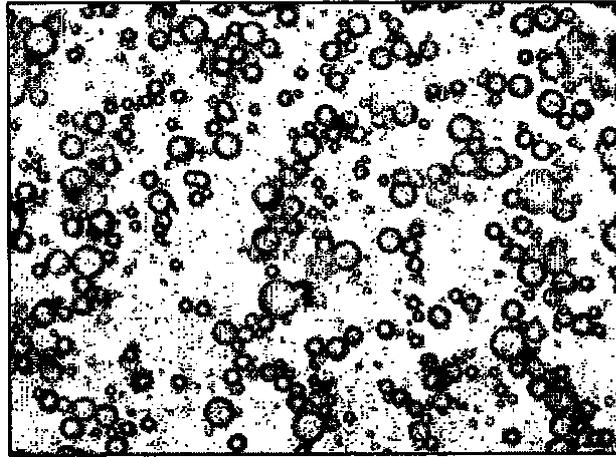


FIG. 11

50μm

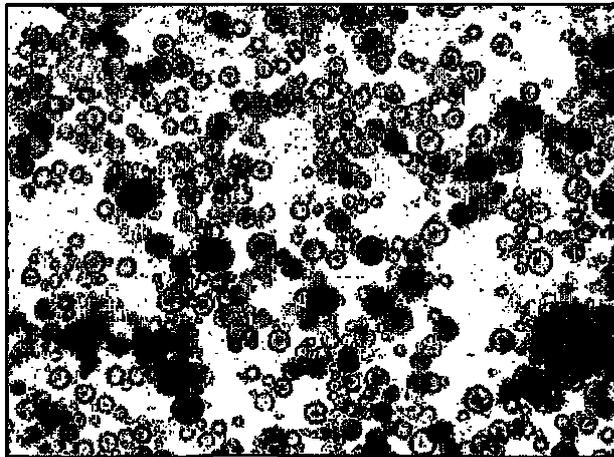


FIG. 12

50μm