

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 631**

51 Int. Cl.:

B01J 13/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2016 PCT/EP2016/064353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16207187**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2016 E 16732576 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 3310470**

54 Título: **Uso de un copolímero anfolito como estabilizador coloidal**

30 Prioridad:

22.06.2015 EP 15305960

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

11.08.2020

73 Titular/es:

**S.P.C.M. SA (100.0%)
ZAC de Milieux
42160 Andrézieux Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**BLONDEL, FRÉDÉRIC;
JEANSON, GUILLAUME;
HARRISON, IAN y
AUSSANT, EMMANUEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 778 631 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

Uso de un copolímero anfolito como estabilizador coloidal

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de un copolímero anfolito como estabilizador coloidal en la preparación de microcápsulas núcleo-cubierta de aminoplasto.

10 Antecedentes de la invención

La tecnología de microencapsulación permite encapsular un compuesto dentro de una pequeña esfera, conocida como microesfera o microcápsula, con un diámetro medio tan pequeño como 1 milímetro a varios micrómetros. Muchos materiales activos diferentes como medicamentos, enzimas, vitaminas, pesticidas, saborizantes y catalizadores se han encapsulado con éxito dentro de microcápsulas hechas de una variedad de materiales poliméricos y no poliméricos, incluyendo poli(etilenglicol)es, poli(metacrilato)s, poli(estireno)s, celulosa, poli(láctido)s, poli(láctido-coglicólido)s, gelatina y acacia, etc. Estas microcápsulas liberan su contenido (material activo) cuando es necesario gracias a diferentes mecanismos de liberación, que dependen del uso final de los productos encapsulados. Esta tecnología se ha utilizado en varios campos, incluyendo el farmacéutico, el agrícola, el alimentario, la impresión, el cosmético y el textil.

En particular, las microcápsulas núcleo-cubierta de aminoplasto son adecuadas para la encapsulación de materiales activos para las aplicaciones cosméticas, textiles y agroquímicas.

25 Las microcápsulas de aminoplasto representan un enfoque ampliamente utilizado e industrialmente relevante en el campo de la microencapsulación. Existen procesos establecidos de formación de microcápsulas de aminoplasto que están bien documentados en el estado de la técnica. Típicamente, en un primer paso, se forma una emulsión de aceite en agua. Esta emulsión consiste en gotas de aceite que contienen material activo disperso en una fase continua acuosa. A partir de entonces, los monómeros formadores de cubierta o los precondensados contenidos en la emulsión permiten la formación de una cubierta polimérica encapsulante alrededor de las gotas que contienen material activo y, por lo tanto, conducen a la formación de microcápsulas núcleo-cubierta.

Los reactivos y las condiciones de reacción se seleccionan para garantizar una migración eficiente de los monómeros o precondensados a la interfaz aceite-agua para que las cubiertas poliméricas puedan formarse rápidamente alrededor de las gotas de aceite, reteniendo así todo, o sustancialmente todo el material activo dentro de los núcleos y evitando la fuga de material activo encapsulado de los núcleos de la microcápsula. Si los materiales formadores de cubiertas no migran a la interfaz aceite-agua rápidamente o en cantidades suficientes, puede ser imposible formar microcápsulas. En ese caso, si se forman microcápsulas, pueden caracterizarse por una mala retención de material activo y pueden ser propensas a la aglomeración.

Los polímeros, que actúan como estabilizadores de coloides protectores, se emplean en la presente invención para estabilizar la interfaz aceite-agua durante la formación de microcápsulas. El estabilizador polimérico funciona de varias maneras: asegura que se formen emulsiones estables de aceite en agua; facilita la migración de monómeros y precondensados a la interfaz aceite-agua; y proporciona una plantilla alrededor de la cual los monómeros o precondensados pueden reaccionar para formar las cubiertas poliméricas de encapsulación.

Los estabilizadores poliméricos empleados en la preparación de microcápsulas de aminoplasto son polímeros aniónicos o no iónicos, véase, por ejemplo US 8.119.587. Los estabilizadores poliméricos particularmente eficaces son copolímeros a base de ácido acrílico que presentan grupos sulfonato. Algunos ejemplos de copolímeros disponibles comercialmente son LUPASOL® (ex BASF), como LUPASOL PA 140 o LUPASOL VFR. Estos polímeros comerciales son estabilizadores poliméricos ejemplares, que se emplean en la preparación de composiciones comerciales de microcápsulas de aminoplasto. US 2004/0071742 A1 y EP 2865423 A2 describen la adición de polímeros catiónicos tras la formación de microcápsulas.

55 Las microcápsulas de aminoplasto preparadas por el proceso descrito anteriormente se recogen típicamente en forma de una suspensión que comprende una pluralidad de microcápsulas suspendidas en un medio de suspensión adecuado. Posteriormente, la suspensión de microcápsulas puede utilizarse directamente en aplicaciones o procesarse adicionalmente. Por ejemplo, es convencional recubrir posteriormente las microcápsulas de aminoplasto con un polímero catiónico soluble en agua con el fin de proporcionarles una carga positiva neta. Este recubrimiento actúa como una ayuda a la deposición y aumenta la sustentividad de las microcápsulas cuando se depositan en ciertos sustratos. Sin embargo, el post-recubrimiento requiere un paso adicional, lo que aumenta el costo del proceso de fabricación. De hecho, son necesarias grandes cantidades de polímero catiónico para neutralizar primero las microcápsulas cargadas negativamente antes de que estas micropartículas puedan finalmente tener una carga positiva neta.

65 Como resultado, es necesario desarrollar microcápsulas con un aumento de la estabilidad y un mejor control del

espesor. Además, es necesario mejorar la preparación de microcápsulas sin utilizar técnicas convencionales post-recubrimiento.

Resumen de la invención

5

La invención se define por las reivindicaciones 1 a 15.

La invención se refiere al uso de un copolímero anfolito como estabilizador coloidal en un método para la preparación de microcápsulas de núcleo-cubierta en el que el núcleo comprende un material activo. Este copolímero anfolito mejora:

10

- la estabilidad de la emulsión en la que se forman las microcápsulas;
- el control del espesor de la cubierta de las microcápsulas;
- la prevención de la formación de aglomerados de micropartículas;
- 15 - la estabilidad de una composición acuosa, o purines, que comprende las microcápsulas.

15

A partir de ahora, el término "microcápsulas" se refiere a "microcápsulas de núcleo-cubierta de aminoplasto".

Un copolímero anfolito, de acuerdo con la presente invención se define aquí a continuación. Contiene cargas catiónicas y aniónicas. Sus cargas catiónicas son independientes del pH. En otras palabras, independientemente de la solución en la que el polímero pueda ser solubilizado o suspendido, su densidad de carga catiónica sigue siendo la misma.

20

En consecuencia, la presente invención se refiere al uso de un copolímero de anfolito como estabilizador coloidal en la preparación de microcápsulas de núcleo-cubierta de aminoplasto que contienen un material activo, en el que el copolímero de anfolito comprende:

25

- 2 a 99 % en moles de monómero catiónico que tiene al menos un grupo de amonio cuaternario, preferiblemente un grupo de amonio cuaternario;
- 1 a 98 % en moles de monómero a base de acrílico;
- 30 - 0 a 97 % en moles de monómero no iónico;

30

y en el que el copolímero de anfolito tiene más cargas catiónicas que cargas aniónicas. Por lo tanto, la relación de funcionalidades catiónicas y aniónicas da como resultado una carga total neta positiva.

Las cargas catiónicas del copolímero de anfolito se deben exclusivamente al grupo o grupos de amonio cuaternario del monómero catiónico.

35

La presencia de un monómero no iónico es opcional.

En este documento y a partir de ahora, el porcentaje total de monómeros es de 100. El experto en la técnica será capaz de ajustar los correspondientes porcentajes molares del monómero catiónico, el monómero a base de acrílico (aniónico) y el monómero no iónico para llegar a 100.

40

Como se explicó anteriormente, las microcápsulas típicas de núcleo-cubierta de aminoplasto se preparan de la siguiente manera:

45

- En un primer paso, se forma una emulsión de aceite en agua, que consiste en gotas de aceite que contienen activos dispersados en una fase continua acuosa.
- 50 - Los precursores de la formación de cubierta (monómeros o precondensados) contenidos en la emulsión se utilizan para formar recubrimientos poliméricos que encapsulan alrededor de las gotas que contienen material activo, para formar microcápsulas de núcleo-cubierta.

50

De acuerdo con una realización particular, el copolímero de anfolito puede utilizarse como estabilizador coloidal en un método para preparar microcápsulas de núcleo-cubierta de aminoplasto de acuerdo con los siguientes pasos:

55

- preparación de una fase acuosa que comprende el copolímero de anfolito y precursor(es) de resina de aminoplasto;
- 60 - la adición de un material activo, preferiblemente un material activo hidrófobo, a esta fase acuosa;
- la coacervación o emulsificación de la composición resultante;
- 65 - la formación de microcápsulas de núcleo-cubierta de aminoplasto por polimerización o reticulación del precursor(es) de resina de aminoplasto.

60

65

Las microcápsulas resultantes se suspenden preferentemente en la fase acuosa. La suspensión resultante se puede utilizar sin ningún paso de purificación, o eventualmente seca. La fase acuosa generalmente comprende al menos parte del copolímero de anfolito.

5 El precursor o precursores de resina de aminoplasto pueden ser una mezcla de precondensado y reticulante o una mezcla de monómeros.

De acuerdo con otra realización particular, una vez que se forman las microcápsulas de núcleo-cubierta, se puede añadir un copolímero catiónico a la composición resultante, con el fin de mejorar la estabilidad de la composición acuosa, o suspensión, que comprende las microcápsulas.

Las microcápsulas de núcleo-cubierta aminoplasto preparadas mediante el proceso descrito anteriormente se recogen típicamente en forma de una suspensión que comprende una pluralidad de microcápsulas suspendidas en un medio de suspensión adecuado.

15 Como ya se ha mencionado, el copolímero de anfolito de la invención comprende al menos un monómero catiónico, al menos un monómero a base de acrílico y, opcionalmente, al menos un monómero no iónico.

El(los) monómero(s) catiónico(s) puede(n) elegirse, en particular, a partir de monómeros como los derivados de los siguientes monómeros que tienen un grupo de amonio cuaternario: acrilamida, acrílico, vinilo, alilo o maleico.

En particular y de forma no limitante, el monómero catiónico se selecciona preferiblemente del grupo formado por acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado (ADAME), metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado (MADAME), cloruro de amonio de dimetildialilo (DADMAC), cloruro de acrilamidoprometilmetilsmonio (APTAC) y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC). El monómero catiónico también puede ser una mezcla de monómeros catiónicos. El monómero catiónico más preferido es MAPTAC. E

El monómero catiónico representa de 2 a 99% en moles, preferiblemente del 30 al 95% en moles, más preferiblemente del 60 al 90% en moles, en comparación con el número total de lunares de monómeros del copolímero de anfolito.

Los monómeros a base de acrílico pueden seleccionarse de monómeros que tienen funcionalidades acrílicas, vinílicas, maleicas, fumáricas o alílicas y que tienen un carboxi, fosfonato, sulfonato u otro grupo con una carga aniónica. También puede ser la sal de amonio o la sal de metal alcalinotérreo o la sal de metal alcalino de dichos monómeros.

Los ejemplos de monómeros a base de acrílico adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y monómeros de ácido fuerte, por ejemplo monómeros con una función de tipo ácido sulfónico o fosfónico tal como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido alilfosfónico, ácido estirenosulfónico. El monómero a base de acrílico también puede ser cualquier sal soluble en agua de estos monómeros; donde la sal es una sal de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un amonio. También puede ser una mezcla de monómeros a base de acrílico. El monómero a base de acrílico más preferido es el ácido acrílico, el ácido metacrílico o una sal soluble en agua del mismo.

El monómero a base de acrílico representa del 1 al 98% en moles, preferiblemente del 5 al 70 % en moles, más preferiblemente del 10 al 40 % en moles, en comparación con el número total de moles de monómeros del copolímero de anfolito.

Opcionalmente, el copolímero de anfolito comprende al menos un monómero no iónico. El útil monómero no iónico útil de esta invención se puede seleccionar del grupo, que incluye los monómeros de vinilo solubles en agua. El monómero no iónico preferido que pertenece a esta categoría se selecciona ventajosamente del grupo formado por acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-dimetilacrilamida, N-metilolacrilamida. También se pueden utilizar N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina y/o N-vinilpirolidona. También puede ser una mezcla de monómeros no iónicos. El monómero no iónico preferido es la acrilamida.

El monómero no iónico representa de 0 a 97 % en moles, preferiblemente de 0 a 80 % en moles, más preferiblemente de 0 a 50 % en moles, en comparación con el número total de moles de monómeros del copolímero de anfolito.

El copolímero de anfolito contiene monómeros catiónicos y acrílicos y opcionalmente, monómeros no iónicos. El copolímero de anfolito tiene una relación de funcionalidades catiónicas y aniónicas que resulta en una carga total neta positiva. En otras palabras, el copolímero de anfolito tiene un mayor número de funciones positivas que generalmente resultan del monómero catiónico en comparación con el número de funciones negativas que generalmente resultan del monómero a base de acrílico. El porcentaje molar de monómero catiónico es preferiblemente mayor que el porcentaje molar de monómero a base de acrílico.

De acuerdo con una realización preferida, el copolímero de anfolito comprende:

- 30 a 95 % en moles de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), preferiblemente 60 a 90 %

en moles;

- 5 a 70 % en moles de ácido acrílico o una sal soluble en agua de los mismos, preferiblemente 10 a 40 % en moles;

- 0 a 80 % en moles de acrilamida, preferiblemente 0 a 50 % en moles.

Preferiblemente, el copolímero de anfolito tiene un peso molecular de al menos 100.000 g/mol, y más preferiblemente de al menos 500.000 g/mol.

La cantidad de estabilizador polimérico (copolímero de anfolito) que puede emplearse en un método para preparar una microcápsula de acuerdo con la presente invención puede oscilar entre 0,001 % y 20 %, preferiblemente del 0,01 al 10 %, más preferiblemente del 0,01 al 5 % en peso en función del peso de la composición que permita la formación de las micropartículas, por ejemplo, la emulsión de aceite en agua antes mencionada.

La cantidad de estabilizador polimérico (copolímero de anfolito) que puede emplearse en una composición de microcápsula (preferiblemente una suspensión) de acuerdo con la presente invención puede oscilar entre el 1 % y el 20 %, más preferiblemente entre un 2 y un 10 % en peso en función del peso de la composición.

En general, el copolímero de anfolito de la invención no requiere el desarrollo de ningún proceso de polimerización específico. De hecho, se puede obtener de acuerdo con todas las técnicas de polimerización bien conocidas por los expertos en la materia. Estas técnicas de polimerización conocidas incluyen la polimerización en solución; polimerización en gel; polimerización por precipitación; polimerización de emulsión inversa; polimerización de emulsión acuosa; polimerización en suspensión; y polimerización micelar.

De acuerdo con la invención, y de manera ventajosa, el copolímero de anfolito no está reticulado. Puede ser lineal o estructurado. Un copolímero estructurado puede ser ramificado, estrellado (en forma de estrella) o en forma de peine. Estas estructuras pueden obtenerse mediante la libre selección del iniciador, los agentes de transferencia, la técnica de polimerización, como la polimerización controlada de radicales, la incorporación de monómeros estructurales, la concentración, etc. Los monómeros estructurales adecuados incluyen sales metálicas polivalentes, formaldehído, glioxal, o también, y preferiblemente, agentes de reticulación covalentes capaces de copolimerizar con los monómeros y preferiblemente monómeros con insaturación polietilénica (con un mínimo de dos grupos funcionales insaturados), como, por ejemplo, la bisacrilamida de metileno (MBA), la trialiamina, el diacrilato de polietilenglicol. Alternativamente, se pueden utilizar macroiniciadores como poliperóxidos, compuestos poliazoicos y agentes de politransferencia tales como polímeros de polimercaptano.

De acuerdo con la invención, el copolímero de anfolito puede estar presente en la fase acuosa continua de la emulsión antes de la formación de la microcápsula. Más preferiblemente el copolímero de anfolito está presente en la fase acuosa continua de la emulsión antes de la formación de la microcápsula. El copolímero de anfolito está preferiblemente presente en la fase acuosa antes de la formación de la emulsión. Se puede añadir durante la formación de la emulsión.

De acuerdo con la invención, el material activo está presente en las gotitas de aceite antes de la formación de la microcápsula. Preferiblemente, el material activo es hidrofóbico. Un material activo hidrofóbico se refiere a cualquiera de los siguientes campos: cuidado personal, cuidado de tejidos, cuidado de superficies o material agrícola. El material activo hidrofóbico tiene una solubilidad en agua de menos de 100 ppm, más preferiblemente de menos de 10 ppm.

Los materiales activos hidrofóbicos para el cuidado personal incluyen emolientes, humectantes, fragancias, vitaminas, materiales activos antienviejamiento y protectores solares que se usan típicamente en composiciones para el cuidado personal en cantidades que se encuentran dentro de los límites aprobados por la normativa. En una realización preferida, el agente para el cuidado personal es un agente de protección solar. Ejemplos de agentes protectores solares incluyen, pero no se limitan a, ácido p-aminobenzoico, así como sales y ésteres del mismo; ácido o-aminobenzoico y o-aminobenzoatos (incluyendo ésteres de metilo, mentilo, fenilo, bencilo, feniletilo, linalilo, terpinilo, y ciclohexenilo de los mismos); ácido salicílico y salicilatos (incluyendo ésteres de octilo, amilo, fenilo, bencilo, mentilo, glicerilo, y de dipropilenglicol de los mismos); ácido cinámico y derivados del mismo (incluyendo ésteres de metilo y bencilo, alcocinamatos de alquilo como metoxicinamato de octilo también conocido como 2-etilhexil-4-metoxicinámico, alfa-fenilcinamonitrilo, y cinamoil piruvato de butilo); ácido dihidroxicinámico y sus derivados; ácido trihidroxicinámico y sus derivados; difenilbutadeno y estilbeno; dibenzalacetona y benzalacetofenona; I-naftasulfonatos (como las sales de sodio del ácido 2-naftol-3,6-disulfónico y el ácido 2-naftol 6,8-disulfónico); ácido dihidroxinaftoico y sus sales; o- y p-hidroxidifenildisulfonatos; cumarina y derivados de la misma (tales como 7-hidroxi, 7-metil, y 3-fenilcumarina); diazoles; sales de quinina; quenolina y derivados de la misma; hidroxibenzofenonas; alcóxibenzofenonas; ácidos úrico y vilúrico; ácido tánico y sus derivados; hidroquinona; benzofenonas (tales como oxibenzona, sulisobenzona, dioxibenzona, benzoorsocinol, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, octabenzona, 4-isopropildibenzoilmetano, -4-butilmetoxidibenzoilmetano, etocrileno, y 4-isopropil-dibenzoilmetano), y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los agentes de protección solar incluyen salicilato de etilhexilo, homosalato, butil metoxidibenzoilmetano, octocrileno, ácido fenilbenzimidazol

5 sulfónico, benzofenona-3, benzofenona-4, benzofenona-5, 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato de n-hexilo, alcanfor de 4-metilbencilideno, ácido tereftalilideno dicancorsulfónico, fenil dibenzimidazol tetrasulfato disódico, metileno bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol, bis-etilhexiloxifenol metoxifenilfenil triazina, etilhexil triazona, dietilhexil butamido triazona, 2,4,6-tris(dineopentil 4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina, 2,4,6-tris (diisobutil 4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina, 2,4-bis(n-butil 4'-aminobenzoato)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina, 2,4-bis(dineopentil 4'-aminobenzalmalonato)-6-(n-butil 4'-aminobenzoato)-s-triazina, 2,4,6-tris(bifenil-4-il)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(terfenil)-1,3,5-triazina, drometrizol trisiloxano, polisilicona-15, 1,1-dicarboxi (2,2'-dimetilpropil)-4,4'-difenilbutadieno, 2,4-bis [5-1-(diraetilpropil) benzoxazol-2-il (4-fenil)imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina, y cualquier mezcla de los mismos. En una realización, el agente de protección solar es ácido paraminobenzoico, avobenzona, cinoxato, dioxibenzona, 10 homosalato, antranilato de mentilo, octocrileno, metoxicinamato de octilo, salicilato de octilo, oxibenzona, padimato O, ácido fenilbenzimidazol sulfónico, sulisobenzona, salicilato de trolamina, dióxido de titanio y óxido de zinc, metoxicinamato de dietanolamina, trioleato de digalilo, etil dihidroxipropil PABA (éster etílico del ácido 4-[bis(2-hidroxipropil)amino]benzoico), glicerilaminobenzoato, lawsona con dihidroxiacetona, vaselina roja, y cualquier combinación de los mismos. En una realización preferida, el agente de protección solar es metoxicinamato de octilo, 15 en otra realización preferida el agente de protección solar es avobenzona (1-(4-metoxifenil)-3-(4-terc-butilfenil)propano-1,3-diona).

20 Otros materiales activos incluyen triclosán, polifenoles, flavonoides e isoflavonoides, coenzima Q10 (CoQ10) y sus derivados, caroteno y sus derivados, ácido salicílico y sus derivados, dehidroepiandrosterona (DHEA), polisacáridos hidrofóbicos, proteínas, incluyendo enzimas y péptidos, y productos botánicos. Los ejemplos de vitaminas incluyen vitamina A y ésteres de la misma, vitamina D y derivados de la misma, vitaminas B3 y B5 y derivados de los mismos, vitamina E y ésteres de la misma, vitamina F y derivados de la misma, y vitamina K.

25 En una realización, el material activo hidrofóbico es un aceite de fragancia. Algunos ejemplos son los aromas florales, ámbar, madera, cuero, chipre, helecho, almizcle, menta, vainilla, fruta y/o cítricos. Los aceites de fragancia se obtienen mediante la extracción de sustancias naturales o se producen sintéticamente. En una realización, el aceite de fragancia es uno o más de un aceite esencial.

30 El término "material activo agrícola" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a un material activo utilizado en la agricultura, la horticultura y la gestión de plagas para la protección de cultivos, plantas, estructuras, seres humanos y animales contra organismos no deseados como patógenos fúngicos y bacteriano de plantas, hierbas, insectos, ácaros, algas, nematodos y similares. Específicamente, los materiales activos utilizados para estos fines incluyen fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas, acaricidas, alguicidas, nemtociidas y fumigantes. El término "material activo agrícola" también incluye atrayentes de insectos, repelentes y feromonas, modificadores de la 35 fisiología o estructura de la planta, y protectores de herbicidas.

40 Sin proponer ninguna teoría, al final de la formación de la microcápsula, el copolímero de anfolito parece incrustado en la cubierta, y a diferencia del método de recubrimiento posterior de la técnica anterior, el copolímero no se puede eliminar al lavar. Como resultado, la carga en las microcápsulas es estable, o sustancialmente estable, en el tiempo e insensible, o sustancialmente insensible, a las condiciones del medio de suspensión externo.

45 Aunque fue totalmente sorprendente que un copolímero anfolito cargado positivamente pudiera actuar como estabilizador coloidal, también simplifica considerablemente el proceso de fabricación. Además, permite un control preciso del espesor de la cubierta de la microcápsula, de la calidad de la cubierta. También permite predecir las tasas de liberación de materiales activos.

Las resinas de aminoplasto utilizadas en la presente invención pueden estar formadas por cualquiera de las resinas de aminoaldehído conocidas en la técnica. La resina de aminoaldehído puede ser un polímero o copolímero de:

50 - al menos una amina, como urea, tiourea, alquil urea, 6-sustituidas-2,4-diamino-1,3,5-triazinas como benzoguanamina, glicolurilo, o melamina; y

- al menos un aldehído, como formaldehído, acetaldehído, glioxal o glutaraldehído.

55 La resina de aminoaldehído puede formarse ya sea mediante policondensación de los monómeros antes mencionados, o preparando primero prepolímeros de aldehído solubles en agua de los monómeros anteriores y realizando una reacción de policondensación con dichos prepolímeros. Otra alternativa es llevar a cabo una reacción de policondensación tanto en monómeros como en prepolímeros (también llamados precondensados).

60 En una realización preferida, los prepolímeros de melamina-formaldehído se utilizan en la formación de microcápsulas de núcleo-cubierta aminoplasto. Los prepolímeros de melamina-formaldehído se forman por la reacción de la melamina con formaldehído para formar melamina metilolada. La melamina metilolada también se puede tratar con metanol para formar metilol melamina metoximetilada.

65 Las composiciones encapsuladas de la presente invención pueden estar compuestas por microcápsulas con un diámetro medio de volumen (D 50) en cualquier lugar entre 1 y 1000 μm , si se desea. Sin embargo, las composiciones

de material activo encapsuladas estables y de rendimiento comprenden más típicamente microcápsulas que tienen un diámetro medio (D 50) entre 5 μm y 50 μm , aún más particularmente de 5 μm a 20 μm , por ejemplo, de 10 μm . El diámetro medio del volumen se puede obtener mediante la realización de mediciones de dispersión de luz, utilizando técnicas generalmente conocidas en la técnica. Por ejemplo, se puede utilizar un instrumento Malvern 2000S.

5 La invención y sus ventajas se harán más evidentes para un experto en la técnica a partir de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

10 Preparación de un polímero de anfolito [AP] de acuerdo con la invención

El polímero de la invención se obtiene utilizando el siguiente protocolo. El ejemplo se lleva a cabo con un copolímero de ácido acrílico/MAPTAC. Para producir este polímero, se introducen los siguientes compuestos en el reactor:

15 464g de MAPTAC (50% en agua)
34,4 g de ácido acrílico (90% en agua)
119 g de agua
0,03 g de EDTA
0,14 g de hipofosfito sódico

20 El pH del medio de reacción se ajusta en 5,0 – 5,2, mediante el uso de NaOH.
También se introducen en el reactor 53 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano) (10% en agua).

25 El medio de reacción se mantiene a 85 °C durante 1 hora. Luego 1,3g de solución de bisulfito de sodio (40% en agua) se añade de golpe en el reactor. Después de 1 hora de envejecimiento, el producto se diluye añadiendo 255 g de agua.

Ejemplo 1

30 Preparación de una composición de cápsulas de perfume de acuerdo con la invención

Se forma un kilogramo de suspensión de composición de cápsulas de perfume de acuerdo con el siguiente método:

35 Un reactor se ajusta a una temperatura de 20 °C se carga con agua desionizada (550 g); resorcinol como reticulador (10 g); polímero [AP] (2 g); y precondensado de formaldehído de melamina (Luracoll SD) (5 g). La velocidad de agitación se establece en 400 rpm (rondas por minuto). En esta etapa, se añade una composición de perfume (300 g).

40 La coacervación se lleva a cabo de la siguiente manera: se añade ácido fórmico (10 %) y la mezcla se agita durante 1 hora a 35 °C. A continuación, la temperatura del reactor se incrementa a 90 °C durante 1 hora.

45 Finalmente, la mezcla se enfría. Después de agitar la mezcla enfriada durante una hora, se añaden caprililglicol (4g) y fenoxietanol (4g). Se añade un agente de suspensión catiónico (Flosoft FS222) a la mezcla durante un período de 30 minutos bajo agitación. Finalmente, el pH de la suspensión se ajusta a un rango de pH de 5,7 a 6,7 añadiendo amoníaco (1 g). A partir de entonces, la suspensión de la composición encapsulada del perfume se descarga del reactor.

Ejemplo 2

50 Preparación de una composición comparativa de cápsulas de perfume utilizando un estabilizador polimérico aniónico (Lupasol PA 140)

Se forma un kilogramo de suspensión de composición de cápsulas de perfume de acuerdo con el siguiente método:

55 Un reactor se ajusta a una temperatura de 20 °C se carga con agua desionizada (550 g); resorcinol como reticulador (10 g); estabilizador polimérico Lupasol PA 140 (10 g); y precondensado de formaldehído de melamina (Luracoll SD) (5 g). La velocidad de agitación se establece en 400 rpm. En esta etapa, se añade una composición de perfume (300 g).

60 La coacervación se lleva a cabo de la siguiente manera: se añade ácido fórmico (10 %) y la mezcla se agita durante 1 hora. A continuación, la temperatura del reactor se incrementa a 90 °C durante 1 hora. Finalmente, la mezcla se enfría. Después de agitar la mezcla enfriada durante una hora, se añaden caprililglicol (4g) y fenoxietanol (4g). Finalmente, el pH de la suspensión se ajusta a un rango de pH de 5,7 a 6,7 añadiendo amoníaco (1 g). A partir de entonces, la suspensión de la composición de cápsulas de perfume se descarga del reactor.

65 En forma de suspensión, la composición de cápsulas de perfume del Ejemplo 1 tiene una distribución de tamaño de partícula (D 50) de 8 micras, mientras que la del Ejemplo 2 tiene un D 50 de 11 micras. Sin embargo, cuando las

correspondientes composiciones se incorporan a una base de suavizante de tejidos, la composición comparativa de las formas de ejemplo 2 se aglomera ($D_{50} = 100$), mientras que el D_{50} de la composición de la invención parece estar sustancialmente inalterado ($D_{50} = 11$), indicando que no hay aglomeración.

5 Ejemplo 2b

Preparación de una composición comparativa de cápsulas de perfume utilizando el copolímero de anfolito, preparado de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1 anterior, en el que el copolímero se añade durante la reticulación

10 Un reactor se ajusta a una temperatura de 20 °C y se carga con agua desionizada (550 g); resorcinol como reticulador (10 g); y precondensado de formaldehído de melamina (Luracoll SD) (5 g). La velocidad de agitación se establece en 400 rpm. En esta etapa, se añade una composición de perfume (300 g).

15 La coacervación se lleva a cabo de la siguiente manera: se añade ácido fórmico (10 %) y la mezcla se agita durante 1 hora a 35 °C. La temperatura del reactor se incrementa a 90 °C y se mantiene a esa temperatura durante 1 hora para afectar la reticulación. Durante el aumento de la temperatura, cuando la temperatura del reactor alcanza los 60 °C, se añade a la mezcla el copolímero anfolítico [AP] (2 g) cargado positivamente.

20 Finalmente, la mezcla se enfría. Después de agitar la mezcla enfriada durante una hora, se añaden caprililglicol (4g) y fenoxietanol (4g). Se añade un agente de suspensión catiónico (Flosoft FS222) a la mezcla durante un período de 30 minutos bajo agitación. Por último, el pH de la suspensión se ajusta a un rango de pH de 5,7 a 6,7 añadiendo una cantidad de amoníaco (1 g). A partir de entonces, la suspensión de la composición de cápsulas de perfume se descarga del reactor.

25 La suspensión obtenida fue de mala calidad. Las mediciones D_{50} indicaron una amplia distribución del tamaño de partícula que indicaba la formación de agregados, muchos de los cuales eran realmente visibles.

REIVINDICACIONES

1. El uso de un copolímero de anfolito como estabilizador coloidal durante la formación de microcápsulas núcleo-cubierta de aminoplasto que contienen un material activo, en la que el copolímero de anfolito comprende:
- 5
- 2 a 99 mol% de monómero catiónico que tiene al menos un grupo de amonio cuaternario,
 - 1 a 98 mol% de monómero a base de acrílico,
 - 0 a 97 mol% de monómero no iónico,
- 10 y en donde el copolímero de anfolito tiene más cargas catiónicas que cargas aniónicas, en donde las cargas catiónicas del copolímero de anfolito se deben exclusivamente al menos a un grupo de amonio cuaternario del monómero catiónico.
- 15 2. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza en que el monómero catiónico se selecciona del grupo formado por acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado (ADAME), metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado (MADAME), cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC).
- 20 3. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza en que el monómero catiónico es cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC).
- 25 4. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza en que el monómero a base de acrílico se elige del grupo formado por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, ácido alilfosfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio.
- 30 5. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza en que el monómero a base de acrílico es ácido (met)acrílico o una sal soluble en agua del mismo.
- 35 6. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza en que el monómero no iónico se elige del grupo formado por acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-dimetilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina y N-vinilpirrolidona.
- 40 7. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza en que el monómero no iónico es acrilamida.
- 45 8. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza en que el copolímero de anfolito comprende del 30 al 95 mol% del monómero catiónico.
- 50 9. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza en que el copolímero de anfolito comprende del 60 al 90% en moles de monómero catiónico.
- 55 10. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que se caracteriza en que el copolímero de anfolito comprende de 5 a 70 % en moles de monómero a base de acrílico.
- 60 11. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza en que el copolímero de anfolito comprende de 10 a 40 % en moles de monómero a base de acrílico.
- 65 12. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza en que el copolímero de anfolito comprende:
- 30 a 95 % en moles de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), preferiblemente 60 a 90 % en moles;
 - 5 a 70 % en moles de ácido acrílico o una sal soluble en agua del mismo, preferiblemente 10 a 40 % en moles; y
 - 0 a 80 % en moles de acrilamida, preferiblemente 0 a 50 % en moles.
13. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el copolímero de anfolito tiene un peso molecular de al menos 100.000 g/mol.
14. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el copolímero de anfolito tiene un peso molecular de al menos 500.000 g/mol.
15. El uso de un copolímero de anfolito de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que se caracteriza en que el copolímero de anfolito es lineal, ramificado, en forma de estrella o en forma de peine.